

# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

### DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

---

SÉANCE DU LUNDI 30 JUILLET 1888.

PRÉSIDENCE DE M. JANSSEN.

#### MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** rend compte à l'Académie de la cérémonie de l'inauguration du monument élevé à Tours à la mémoire du général *Meusnier*, où il avait été chargé de la représenter, et, à la demande de plusieurs de ses Confrères, il donne lecture du discours qu'il a prononcé à cette occasion.

Ce discours sera inséré dans un prochain *Compte rendu*.

M. **DARBOUX** présente à l'Académie le Tome XI des « *OEuvres de Lagrange* ».

Ce Tome contient le premier Volume de la *Mécanique analytique*.

Conformément aux intentions de M. Serret et au vœu unanime des géomètres, on a conservé les notes de la troisième édition, publiée en 1853 par M. Joseph Bertrand.



CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les relations de l'azote atmosphérique avec la terre végétale*; par M. TH. SCHLÆSING.

« J'ai eu l'honneur de communiquer à l'Académie, les 19 et 26 du mois de mars dernier, les résultats d'une première série d'expériences que j'avais entreprises au commencement de 1886, pour voir si la terre végétale est capable de fixer l'azote gazeux. Ces expériences consistaient essentiellement à mesurer l'azote gazeux enfermé avec les terres dans des vases clos, et à constater, après plus d'un an écoulé, soit les variations, soit la permanence des volumes d'azote. Ceux-ci étant demeurés constants, j'ai conclu que les terres n'avaient fixé d'azote gazeux dans aucune de mes expériences.

» Mais, ainsi que je le disais dans ma Note du 17 mars, en une matière si délicate, il convient de varier les conditions de l'expérimentation. Dans les expériences citées, l'azote, accompagné d'oxygène, devait rester rigoureusement emprisonné dans les terres, sans aucune communication avec l'atmosphère. Il m'a paru nécessaire d'instituer d'autres expériences sous la condition contraire du renouvellement continu du contact des terres avec l'air extérieur. Cette condition exclut l'emploi si précieux des méthodes gazométriques auxquelles j'ai eu recours dans mes premières expériences; elle oblige à user de la méthode indirecte, souvent employée par Boussingault, qui consiste à doser l'azote combiné contenu dans les terres au début et à la fin des expériences. Les différences entre les quantités dosées fournissent, selon leur sens, la mesure des pertes ou des gains d'azote.

» J'ai réalisé de deux manières le renouvellement de l'air dans les terres :

» 1° Les terres sont contenues dans des récipients fermés où je fais passer constamment de l'air pur.

» 2° Elles sont simplement étalées au libre contact de l'air dans des vases largement ouverts.

» Dans le premier cas, je puis toujours faire passer dans mes terres des quantités d'air assez grandes pour que la combustion lente de la matière organique n'en altère pas sensiblement la composition, en sorte que, sous le rapport de l'aération, les terres se trouvent dans les conditions naturelles. Mais, d'un autre côté, ces mêmes quantités d'air peuvent être assez



petites pour que leurs apports d'ammoniaque et d'acide nitrique soient tout à fait négligeables. Supposons, par exemple, que  $1^{\text{kg}}$  de terre soit traversé journellement par  $1^{\text{lit}}$  d'air. Cet air sortira bien peu altéré. Que l'expérience dure un an, deux ans, il passera pendant ce temps  $400^{\text{lit}}$ ,  $800^{\text{lit}}$  d'air. Or, d'après mes dosages poursuivis tous les jours, durant treize mois,  $100^{\text{mc}}$  d'air puisé hors de mon laboratoire contiennent en moyenne  $2^{\text{mg}}$ , 2 d'ammoniaque :  $400^{\text{lit}}$ ,  $800^{\text{lit}}$  en contiendront  $0^{\text{mg}}$ , 009 ou  $0^{\text{mgr}}$ , 018, quantités vraiment négligeables en regard du poids d'azote combiné contenu dans le kilogramme de terre.

» Pour l'étude de la question de la fixation de l'azote, cette terre sera placée dans des conditions favorables : en effet, elle sera toujours en contact avec l'air normal, comme si elle était encore dans son champ ; mais elle ne lui empruntera pas d'azote combiné ; elle n'en pourra gagner qu'en exerçant le pouvoir de fixer l'azote gazeux qui lui a été attribué et qu'il s'agit précisément de mettre à l'épreuve.

» Dans le second cas, les terres possèdent encore, comme dans le premier, une atmosphère confinée normale ; mais, de plus, par leurs surfaces en libre contact avec l'atmosphère, elles lui empruntent des quantités d'azote combiné, principalement à l'état d'ammoniaque, qui ne sont plus du tout négligeables au regard de l'azote qu'elles possèdent déjà.

On voit immédiatement combien devaient être intéressantes des expériences consistant à placer les mêmes terres dans l'un et l'autre cas. Non seulement elles renseigneraient sur la question de la fixation de l'azote gazeux ; mais elles permettraient encore, par la comparaison des gains d'azote réalisés dans les deux cas, de mettre en évidence, de mesurer même les quantités d'azote combiné que les terres empruntent à l'atmosphère dans des conditions déterminées.

» Par ces considérations, j'ai été conduit, aussitôt après l'installation des premières expériences dont j'ai déjà rendu compte, à en instituer une deuxième et une troisième série, correspondant aux deux cas dont je viens de parler.

Les terres de ma deuxième série sont enfermées dans de grandes allonges de  $2^{\text{lit}}$ , 50 de capacité. De l'air puisé au dehors y circule sans cesse à l'aide de mécanismes très simples que j'ai déjà employés dans mes études sur la nitrification de la terre végétale (1). Dans ma troisième série, les mêmes

---

(1) *Contribution à l'étude de l'atmosphère et du sol* (Encyclopédie chimique de M. Fremy).



terres, contenues dans des vases de verre à fond plat, sont rangées dans un coffre horizontal en bois constamment parcouru par un courant d'air. Une toile métallique, à mailles très fines, filtre l'air à son entrée et préserve les terres des atteintes des oiseaux et des moucheron ou autres insectes; l'appel de l'air est produit par une cheminée en poterie chauffée par des becs de gaz.

» De cette troisième série, j'espère entretenir bientôt l'Académie; elle m'a fourni déjà plusieurs observations intéressantes. Présentement, il s'agit uniquement des résultats donnés par la deuxième série.

» J'ai employé sept terres :

» I. Terre de Boulogne-sur-Seine, formée du limon du fleuve, mélange de calcaire, d'argile et de sable, très fertile; engraisée avec du fumier et des gadoues de Paris;

» II. Sous-sol de cette terre, puisé entre 0<sup>m</sup>,60 et 0<sup>m</sup>,70 de profondeur;

» III. Terre de Neauphle, argilo-sableuse, non calcaire, meuble, très fertile;

» IV. Sous-sol de cette terre, puisé entre 0<sup>m</sup>,40 et 0<sup>m</sup>,50 de profondeur;

» V, VI, VII. Terres de Grenelle, Fougèreuse et Montretout, employées dans les expériences de la première série.

» Toutes ces terres ont été passées à travers un crible de sept mailles au centimètre linéaire; j'en ai ainsi extrait les éléments trop grossiers, dont la présence n'aurait pas permis de compter sur la fidélité des échantillons soumis aux analyses. Je les ai ensuite mises à sécher spontanément, afin de pouvoir les conserver indéfiniment sans altération. Je me proposais, en effet, pour les mieux définir et mieux étudier les modifications produites par un long séjour au contact de l'air, d'en faire les analyses mécaniques, d'y doser les proportions d'azote total, nitrique, ammoniacal et organique, d'y rechercher enfin les quantités de matières organiques. Toutes ces déterminations devaient prendre un temps assez long pendant lequel les éléments à doser auraient varié, si les terres n'avaient pas été privées d'abord de leur humidité. Bien entendu, cette humidité leur a été rendue au moment où je les ai mises en expérience.

» Les expériences sur les sept terres ont commencé du 18 au 24 février 1886. Les terres de Boulogne (sol), Neauphle (sous-sol), Grenelle, Fougèreuse et Montretout ont été échantillonnées du 17 au 21 avril 1888, plus de deux ans après leur mise en expérience. Boulogne (sous-sol) et Neauphle (sol) l'ont été plus tard encore, les 2 et 4 juillet.

» Pour prendre un échantillon, j'ai versé toute la terre d'une allonge (1<sup>kg</sup>,7 à 2<sup>kg</sup>) dans une grande capsule de porcelaine; après mélange; j'ai



prélevé 0<sup>gr</sup>,06 à 0<sup>gr</sup>,07 de terre que j'ai aussitôt introduite dans un ballon; le reste a été remis dans l'allonge pour la continuation de l'expérience. Le ballon a été réuni à un serpentín entouré de glace aboutissant à un récipient. Le vide ayant été fait dans l'appareil, on a chauffé le ballon jusqu'à 66°. Dans ces conditions, la dessiccation de la terre est obtenue en quelques heures. L'ammoniaque dégagée se trouve tout entière dans l'eau condensée où on la dose. Je n'y ai trouvé que des quantités d'alcali à peine dosables, comprises entre 0 et 0<sup>mgr</sup>,04, ce qui montre une fois de plus que l'ammoniaque est énergiquement retenue dans les sols. Voici, par exemple, la terre de Boulogne qui est *très calcaire*: les 600<sup>gr</sup> soumis à la dessiccation contenaient 5<sup>mgr</sup>,06 d'ammoniaque, quantité sur laquelle 0<sup>mgr</sup>,02 seulement, soit  $\frac{1}{250}$ , a passé à la distillation. Cependant la température était de 66°, et l'eau recueillie mesurait plus de 90<sup>gr</sup>, ce qui représente plusieurs mètres cubes de vapeur d'eau détendue dans le vide. Combien donc était faible dans la terre la tension de l'ammoniaque.

» Je vais maintenant présenter les résultats numériques fournis par mes analyses :

*Analyse mécanique des terres.*

		Boulogne.		Neauphle.	
		Sol.	Sous-sol.	Sol.	Sous-sol.
Gros sable	siliceux.....	27,32	15,77	31,64	25,21
	calcaire.....	17,12	17,65	0,00	0,00
	débris de terreau..	1,08	0,18	0,12	0,09
Sable fin	siliceux.....	17,51	20,75	53,50	53,45
	calcaire.....	19,85	25,80	0,00	0,00
	débris de terreau..	2,36	1,58	1,38	0,61
Argile et matière humique.....		13,45	16,62	11,10	18,66
Humidité.....		1,31	1,65	1,00	0,95
		100,00	100,00	98,74	98,97

» La composition des terres de Grenelle, de Fouilleuse, de Montretout a été donnée dans ma Note du 26 mars; je rappellerai seulement ici que la terre de Fouilleuse ressemble à celle de Neauphle (sous-sol); que la terre de Grenelle est très calcaire et très pauvre; que celle de Montretout, plus pauvre encore, est un sable argileux non calcaire.

*Humidité des terres, pour 100 de terre sèche.*

Boulogne.		Neauphle.		Grenelle.	Fouilleuse.	Montretout.
Sol.	Sous-sol.	Sol.	Sous-sol.			
15,3	18,0	15,2	14,3	13,2	16,4	12,8



*Carbone organique, acide nitrique, ammoniacque pour 100<sup>gr</sup> de terre sèche.*

	Carbone.			Acide nitrique.			Ammoniaque.		
	1886.	1888.	Différence.	1886.	1888.	Différence.	1886.	1888.	Différence.
Boulogne (sol).....	<sup>gr</sup> 2,591	<sup>gr</sup> 2,401	—0,190	<sup>mgr</sup> 3,6	<sup>mgr</sup> 41,9	+38,3	<sup>mgr</sup> 0,84	<sup>mgr</sup> 0,75	—0,09
Boulogne (sous-sol).	1,288	1,141	—0,147	2,5	27,6	+25,1	0,72	0,66	—0,06
Neauphle (sol).....	1,003	0,909	—0,094	2,9	37,5	+34,6	0,65	0,37	—0,28
Neauphle (sous-sol).	0,390	0,388	—0,002	0,4	11,1	+10,7	0,49	0,35	—0,14
Grenelle.....	»	»	»	24,6	30,8	+ 6,2	1,70	0,28	—1,42
Fouilleuse.....	0,329	0,314	—0,015	7,4	9,9	+ 2,5	0,52	0,15	—0,37
Montretout.....	0,031	0,024	—0,007	1,1	1,5	+ 0,4	0,40	0,09	—0,31

» On voit que, dans toutes les terres, la combustion lente de la matière organique et la nitrification ont suivi leur cours; en même temps, l'ammoniaque a diminué, par suite, sans doute, d'une nitrification partielle.

» *Azote total pour 100<sup>gr</sup> de terre sèche.* — L'azote a été déterminé par la combustion de la matière organique. Vu l'importance spéciale de ses dosages, je donnerai les poids de terres supposées sèches qui ont servi aux analyses, et les volumes d'azote recueillis, déduction faite des petites quantités de gaz combustibles révélées par l'analyse eudiométrique.

*Azote en avril 1886.*

	Poids des terres.	Azoté	
		dosé.	pour 100 <sup>gr</sup> de terre sèche.
Boulogne (sol).....	I. <sup>gr</sup> 234,455	<sup>cc</sup> 379,96	<sup>cc</sup> 162,06
	II. 165,901	271,91	163,9
	III. 131,229	212,87	162,2
Boulogne (sous-sol).	I. 191,725	217,73	113,56
	II. 135,220	153,70	113,66
Neauphle (sol).....	I. 188,411	162,12	86,05
	II. 189,747	163,44	86,13
Neauphle (sous-sol).	I. 173,607	76,10	43,84
	II. 175,725	76,15	43,34
	III. 220,641	97,0	43,96
Grenelle.....	I. 204,090	27,79	13,61
Fouilleuse.....	I. 165,454	56,47	34,13
	II. 214,301	73,55	34,32
Montretout.....	I. 169,730	8,99	5,30
	II. 218,763	11,46	5,24

$$\left. \begin{array}{l} \text{cc } 162,06 \\ \text{cc } 163,9 \\ \text{cc } 162,2 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{cc } 162,70 \\ \text{mgr } 204,5 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} 113,56 \\ 113,66 \end{array} \right\} 113,62 = 142,8$$

$$\left. \begin{array}{l} 86,05 \\ 86,13 \end{array} \right\} 86,09 = 108,2$$

$$\left. \begin{array}{l} 43,84 \\ 43,34 \\ 43,96 \end{array} \right\} 43,71 = 54,94$$

$$13,61 = 17,11$$

$$\left. \begin{array}{l} 34,13 \\ 34,32 \end{array} \right\} 34,22 = 43,02$$

$$\left. \begin{array}{l} 5,30 \\ 5,24 \end{array} \right\} 5,27 = 6,62$$



*Azote en avril ou juillet 1888.*

» On a vu que les terres ont perdu du carbone; les chiffres exprimant ces pertes doivent être doublés pour représenter à peu près les quantités de matières organiques brûlées. Ainsi la terre de Boulogne (sol) a perdu 0<sup>gr</sup>,190 de carbone, soit 0<sup>gr</sup>,380 de matière organique pour 100<sup>gr</sup> de terre sèche; d'où résulte que le poids P de terre supposée sèche dans lequel je détermine l'azote en 1888 correspond à un poids  $P \times \frac{100}{100 - 0,38}$  de la terre de 1886. Pour obtenir des résultats vraiment comparables, il faut rapporter l'azote dosé en 1888, non au poids P, mais bien à  $P \times \frac{100}{99,62}$ .

» Ce sont les poids corrigés de la sorte qui figurent dans le Tableau suivant :

	Poids de terre.	Azote	
		dosé.	pour 100 <sup>gr</sup> de terre sèche primitive.
Boulogne (sol).....	132,615 <sup>gr</sup>	216,325 <sup>cc</sup>	163,12 = 205,04 <sup>mgr</sup>
Boulogne (sous-sol).....	211,418	239,96	113,50 = 142,67
Neauphle (sol).....	228,886	197,107	86,12 = 108,25
Neauphle (sous-sol).....	245,785	106,25	43,23 = 54,34
Grenelle.....	260,498	34,97	13,44 = 16,89
Fouilleuse.....	208,820	71,82	34,39 = 43,23
Montretout.....	213,666	11,90	5,57 = 7,00

*Résumé des dosages d'azote.*

	Azote dans 100 <sup>gr</sup> de terre sèche		Différence.
	en 1886.	en 1888.	
Boulogne (sol).....	204,51 <sup>mgr</sup>	205,04 <sup>mgr</sup>	+0,53
Boulogne (sous-sol).....	142,82	142,67	-0,15
Neauphle (sol).....	108,22	108,25	+0,03
Neauphle (sous-sol).....	54,94	54,37	-0,57
Grenelle.....	17,11	16,89	-0,22
Fouilleuse.....	43,02	43,23	+0,21
Montretout.....	6,62	7,00	+0,38
Total.....	577,24	577,45	»

» Entre les doses d'azote trouvées en 1886 et 1888, il y a de petites différences, tantôt positives, tantôt négatives, évidemment imputables à l'imperfection de l'analyse. Ces différences s'évanouissent presque lorsque



l'on compare les totaux des doses obtenues à deux ans et plus d'intervalle.

» La conclusion de cette deuxième série d'expériences est donc la même que celle de la première série. Qu'elles aient été exposées au contact renouvelé de l'air ou enfermées en vases clos avec une atmosphère confinée mais oxygénée, les terres sur lesquelles j'ai expérimenté n'ont pas fixé d'azote gazeux. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur le dosage du carbone et de l'azote dans la terre végétale*; par M. TH. SCHLÖESING.

« Il me semble indispensable de compléter la Note qui précède, sur les relations de l'azote atmosphérique avec la terre végétale, en faisant connaître les méthodes d'analyse que j'ai employées, afin que chacun puisse juger du degré de confiance mérité par les résultats obtenus.

» Je ne dirai rien des procédés d'analyse mécanique, de dosage d'ammoniaque et d'acide nitrique, parce qu'ils sont répandus dans la plupart des laboratoires où l'on s'occupe de questions agricoles. Je parlerai seulement de la détermination des matières organiques et de celle de l'azote.

» *Matières organiques.* — On ne sait pas en faire l'extraction totale d'une terre. Il faut donc avoir recours, pour les déterminer, à quelque méthode indirecte. Plusieurs ont été proposées, parmi lesquelles la moins imparfaite, à mon avis, consiste à doser le carbone de ces matières en les brûlant selon les errements de l'analyse organique élémentaire. En doublant le poids du carbone dosé, on n'est pas loin du poids de l'ensemble des matières qu'il s'agit de déterminer. Mais, pendant la combustion, les carbonates préexistants se décomposent en partie. Le dosage serait donc trop élevé, si l'on s'en tenait au poids d'acide carbonique fourni par cette première opération; il faut déterminer l'acide carbonique restant dans la terre brûlée; il faut encore le déterminer dans la terre avant la combustion; après quoi, on obtient l'acide carbonique correspondant aux seules matières organiques en ajoutant l'acide recueilli pendant la combustion à celui qu'a donné la terre brûlée, et retranchant l'acide préexistant. C'est ainsi que j'ai déterminé le carbone organique dans mes diverses terres.

» On trouve disséminés dans les terres cultivées des fragments de charbon de bois, de coke, de houille même, dont l'origine est évidente; ils proviennent des cendres jetées au tas de fumier, ou ramassées dans les rues des villes avec les détritiques dont se compose la gadoue. Le criblage en éli-



mine la majeure partie, et le reste est négligeable dans la plupart des cas, mais non quand une terre est engraisée chaque année, comme celle de Boulogne, avec les immondices de Paris. Le dosage du carbone organique est alors très exagéré. En pareil cas, on peut corriger l'erreur, au moins partiellement, de la manière suivante. On étale 200<sup>gr</sup> de la terre tamisée dans un moufle dont la température atteint à peine le rouge naissant. Les matières organiques sont très combustibles et disparaissent intégralement. Le coke demeure et peut être ensuite déterminé à part; mais le charbon de bois, s'il y en a, brûle avec les matières organiques, et l'erreur due à sa présence n'est pas évitée. J'ai trouvé ainsi, dans la terre de Boulogne, 0<sup>gr</sup>,67 de coke pour 100<sup>gr</sup> de terre sèche, quantité que j'ai défalquée du résultat fourni par les dosages d'acide carbonique.

» Au reste, ce genre d'erreur n'empêche nullement de mesurer l'activité de la combustion organique pendant un certain laps de temps. Cette mesure est donnée par la quantité de carbone disparu; et cette quantité, à son tour, est donnée par une différence entre deux dosages affectés d'une même erreur qui s'évanouit.

» *Azote.* — Le procédé le plus sûr pour doser l'azote dans une matière organique est toujours celui de Dumas, surtout quand il s'agit de terre végétale. C'est un procédé direct, puisqu'il mesure l'azote gazeux provenant de la destruction totale de la matière par la combustion. Il y a plusieurs manières de le mettre en pratique. Comme l'exactitude du dosage dépend des dispositions adoptées par l'analyste, je vais décrire celles qui m'ont paru les meilleures et que j'ai employées.

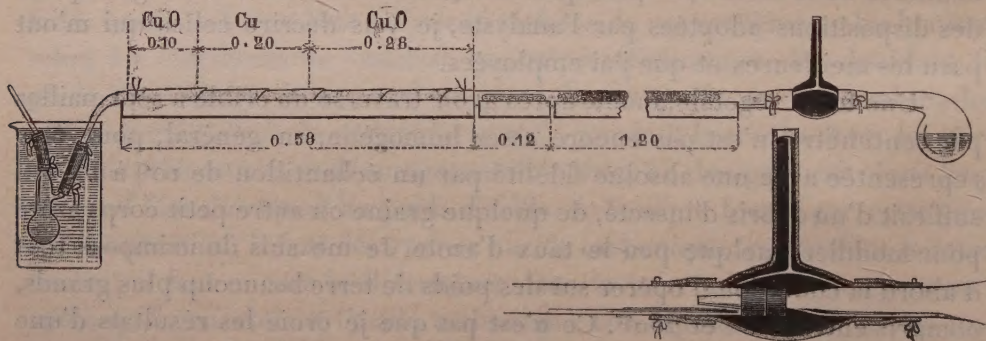
» Une terre végétale, même après avoir traversé un crible à sept mailles par centimètre, n'est pas encore assez homogène, en général, pour être représentée avec une absolue fidélité par un échantillon de 10<sup>gr</sup> à 15<sup>gr</sup>. Il suffirait d'un débris d'insecte, de quelque graine ou autre petit corps azoté pour modifier quelque peu le taux d'azote. Je me suis donc imposé tout d'abord la condition d'opérer sur des poids de terre beaucoup plus grands, compris entre 150<sup>gr</sup> et 250<sup>gr</sup>. Ce n'est pas que je croie les résultats d'une analyse d'autant plus exacts qu'ils sont fournis par une plus grande quantité de substance : c'est uniquement pour parer au défaut d'homogénéité que je me suis résigné à faire ce qu'on pourrait appeler *de l'analyse en grand*.

» J'emploie des tubes de Bohême d'une longueur de 2<sup>m</sup>; ma rampe à gaz a 1<sup>m</sup>,85 et compte quarante-huit becs Bunsen. Après lavage et séchage, un tube à analyse est étiré en pointe à une extrémité, puis reçoit les charges



ordinaires de tournure de cuivre grillée ou réduite. Ces charges occupent une longueur de  $0^m,58$  à  $0^m,60$ ; la partie du tube qu'elles remplissent est seule protégée par un ruban de clinquant. A la suite vient, entre deux tampons d'amiante, un petit tube bouché à un bout contenant une dizaine de grammes de carbonate de plomb pur. La terre occupe tout le reste du tube, sauf une longueur de  $0^m,15$  à l'extrémité que je laisse vide. Le tube est couché au-dessus de la rampe dans une rigole en laiton peu fusible, sur un lit de sable. La rigole est coupée en trois tronçons : le premier, sous les charges de tournure; le deuxième, beaucoup plus court, sous le tube à carbonate; le troisième sous la terre. Grâce à ce sectionnement, je puis chauffer soit la tournure, soit le carbonate, sans craindre que le laiton ne conduise la chaleur dans la terre avant le moment voulu.

» L'extrémité étirée du tube est reliée par du caoutchouc à une ampoule bitubulée où se condensera l'eau dégagée au cours de l'analyse; l'ampoule est reliée, d'autre part, au tube capillaire en plomb d'une trompe à mercure. A l'autre extrémité du tube est adaptée une cornue en verre vert contenant du chlorate de potasse pur; son col a été étiré après l'introduction du sel. Pour assurer l'étanchéité de tous les joints, je plonge dans l'eau l'ampoule et ses caoutchoucs; et je noie dans le mercure le bouchon qui relie le tube à la cornue. La figure ci-jointe me dispensera de plus amples détails sur ces dispositions.



» Pour procéder à l'analyse, je commence par faire le vide. Bientôt le bruit sec produit par la chute du mercure annonce que la trompe n'aspire plus de gaz. Il ne faudrait pas croire que le vide est dès lors obtenu. La moindre quantité d'eau humectant l'ampoule, le tube ou le cuivre réduit devient une source de vapeur qui alimente seule la trompe. Comme cette vapeur y disparaît brusquement sous la pression de chaque petite colonne



de mercure qui tombe, le *bruit du vide* se produit; néanmoins, un reste d'air, dont la tension est équilibrée par celle de la vapeur, demeure stationnaire dans le tube et la cornue, et reste là aussi longtemps que le jeu de la trompe n'a pas épuisé l'humidité. Pour expulser ce reste d'air, j'arrête la trompe, je chauffe le chlorate et en dégage de l'oxygène jusqu'à ce que tout l'appareil en soit rempli à la pression atmosphérique, puis je fais le vide une deuxième fois. Ce n'est pas tout : quand le vide est fait, je chauffe les colonnes de tournure au rouge naissant; je règle la flamme sous le chlorate de manière à entretenir un courant d'oxygène (il faut peu de ce gaz, parce qu'il est extrêmement détendu); je chauffe le carbonate de plomb. Voici ce qui se passe alors : les dernières traces d'air sont apportées dans le cuivre réduit par le courant d'oxygène; là, l'oxygène est absorbé et les abandonne, mais elles sont reprises par l'acide carbonique dégagé du carbonate de plomb et chassées définitivement par la trompe, qui n'a pas cessé de marcher. On peut toujours recueillir le gaz dégagé; quand il est entièrement absorbable par la potasse, j'arrête la trompe; elle ne marchera plus jusqu'à ce que la combustion soit terminée. Alors je chauffe plus fort le carbonate, de manière à remplir tout l'appareil d'acide carbonique à la pression atmosphérique : l'excès de gaz se dégage spontanément par la trompe. Je puis ensuite chauffer la tournure grillée ou réduite au rouge vif sans craindre l'écrasement du tube. Quand la température de la tournure est suffisamment élevée, la cloche destinée à recevoir les gaz étant placée au-dessus du tube de la trompe qui va servir de tube à dégagement, je procède à la combustion.

» Elle se divise en deux temps : pendant le premier, je chauffe progressivement la terre jusqu'au rouge, à partir du tube à carbonate qui ne contient plus maintenant que de la litharge; le chlorate doit demeurer fondu, sans dégager sensiblement d'oxygène. Il se fait ainsi une véritable distillation en vase clos de la matière organique, distillation durant laquelle les nitrates sont entièrement réduits. Quand toute la terre est rouge, je dégage de l'oxygène pour brûler le charbon azoté, résidu de la première partie de l'opération : c'est le second temps. Le dégagement de l'oxygène se règle sans peine par la flamme d'un fort bec Bunsen, tant qu'on ne dépasse pas la phase *tranquille* de la décomposition du chlorate. La phase tumultueuse, qui n'est pas sans danger pour l'opérateur, peut toujours être évitée par l'emploi d'un excès suffisant du sel.

» La combustion est achevée quand le gaz cesse d'arriver dans la cloche. Il ne reste plus qu'à faire le vide une dernière fois. Mais, auparavant, il faut diminuer le feu, sous toute l'étendue du tube, et laisser tomber la cha-



leur au rouge très sombre. Le verre reprend alors assez de dureté pour résister à l'écrasement; mais il garde un reste de mollesse qui le préserve d'une rupture. Celle-ci se produit presque toujours pendant le refroidissement final.

» L'azote est recueilli dans des récipients cylindriques, de capacité variable comprise entre 500<sup>cc</sup> et 100<sup>cc</sup>; ils se terminent en tubes aux deux bouts; l'un des tubes est étiré et fermé à la lampe. Avant de remplir de mercure l'un de ces récipients, j'y introduis la potasse à 46°-47°, qui doit absorber l'acide carbonique; je verse ensuite le mercure à l'aide d'un entonnoir dont la pointe descend jusqu'au fond du récipient. La potasse chasse l'air devant elle, et, comme elle mouille le verre, elle n'en laisse pas une trace adhérente à la paroi.

» Quant à la mesure de l'azote, selon le volume du gaz, je l'effectue de l'une des deux manières suivantes : si le volume dépasse 100<sup>cc</sup>, je transvase dans un volumètre d'environ 400<sup>cc</sup>, construit dans mon laboratoire et taré par moi-même. Le transvasement se fait sans perte aucune, à l'aide de manipulations très simples que je ne saurais pourtant décrire ici sans l'aide de quelques figures. Je dirai seulement que la potasse ne pénètre pas dans le volumètre et que l'azote est toujours saturé de vapeur d'eau à la tension maxima correspondant à sa température. Si le volume est inférieur à 100<sup>cc</sup>, je transvase simplement dans des cloches graduées de 100<sup>cc</sup>, 50<sup>cc</sup>, 25<sup>cc</sup>, dont j'ai corrigé la graduation, selon l'usage, par les pesées du mercure contenu jusqu'à certains traits.

» Quand l'azote a été mesuré, je vérifie sa pureté par l'analyse eudiométrique : celle-ci me révèle presque toujours la présence de gaz combustibles, dont la proportion n'atteint pas, le plus souvent,  $\frac{2}{1000}$ , mais peut s'élever en certains cas jusqu'à 2 pour 100. J'attribue cette imperfection de la combustion à la grande quantité de vapeur d'eau qui dilue les gaz combustibles quand les terres sont argileuses. Qu'une terre contienne, par exemple, 20 pour 100 d'argile retenant 10 pour 100 d'eau combinée : 200<sup>gr</sup> de cette terre fourniront pendant la calcination 4<sup>gr</sup> au moins d'eau dégagée par l'argile; admettons qu'elle contienne, d'autre part, 1 pour 100 d'humidité, il y aura encore 2<sup>gr</sup> d'eau à ajouter aux 4<sup>gr</sup> précédents, sans compter celle que fournira la combustion de l'hydrogène organique. 6<sup>gr</sup> d'eau donnent 10<sup>lit</sup> de vapeur à 100°, et ce volume triple à la température du rouge vif. On conçoit sans peine qu'un pareil volume de vapeur accélère singulièrement la vitesse des gaz à travers le cuivre grillé et en soustraie quelques traces à son action.

» Les terres contenant une quantité tant soit peu notable de matière



organique ne m'ont jamais donné de bioxyde d'azote ; on sait cependant combien il est difficile d'éviter ce composé, quand la terre a été mêlée avec de l'oxyde de cuivre fin, selon les anciens errements. Il est probable qu'il prend alors naissance au moment même où l'azote sort de combinaison, grâce à l'excès d'oxygène offert par l'oxyde. Pareille oxydation de l'azote à l'état naissant est impossible pendant le premier temps de mon analyse, puisqu'alors le milieu est essentiellement réducteur. Elle paraît ne pas se produire davantage quand l'ammoniaque et d'autres produits azotés de la calcination de la terre passent sur la tournure grillée et s'y brûlent. Il est à croire encore que, pendant le deuxième temps de l'analyse, l'oxygène gazeux n'a pas, comme celui qui est condensé dans l'oxyde de cuivre fin, le pouvoir d'oxyder l'azote au moment de la combustion du résidu charbonneux. Quoi qu'il en soit, l'azote recueilli dans mes analyses a toujours été exempt de bioxyde, excepté dans un seul cas, celui où la terre est presque entièrement dénuée de matière organique, comme celle de Grenelle ou celle de Montretout, et ne mérite plus le nom de *terre végétale*. Alors le bioxyde se montre même en très forte proportion relativement à la quantité d'azote libre, laquelle est d'ailleurs très petite. C'est un fait assez singulier, que je constate sans chercher à l'expliquer. La pauvreté de la terre permet heureusement de prévoir la présence possible du bioxyde d'azote dans le gaz obtenu, et de régler en conséquence les opérations analytiques qui doivent suivre la mesure de ce gaz. »

CHIMIE. — *Sur la densité du chlore et sur la densité de vapeur du chlorure ferrique*; par MM. C. FRIEDEL et J.-M. CRAFTS.

« Nous avons montré récemment <sup>(1)</sup> que le chlorure d'aluminium a, dans l'intervalle de température allant de 288° à 400°, une densité de vapeur répondant à la formule  $\text{Al}^2\text{Cl}^6$ . Plus haut, la densité diminue et, d'après les expériences de MM. Nilson et Pettersson, elle atteindrait une valeur moitié moindre.

» Il y avait intérêt à étudier dans des conditions analogues le perchlorure de fer, d'autant qu'à côté des déterminations de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, qui répondent à la formule  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ , sont venues se placer tout dernièrement celles publiées par MM. V. Meyer et Grüne-

---

(1) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1764; 1888.



wald (1), prises entre 440° et 1300°. M. Meyer conclut de celles-ci que le poids moléculaire du chlorure ferrique n'est jamais représenté par la formule  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ , mais plutôt par celle moitié moindre  $\text{FeCl}^3$ , qu'il ne considère cependant pas comme complètement établie, en raison de la décomposition, observée par lui à la température de 518° et au-dessus, du chlorure ferrique en chlorure ferreux et chlore.

» Nous avons pensé, comme l'avait d'ailleurs déjà fait M. Meyer, mais sans obtenir un résultat répondant à son attente, que la dissociation du chlorure ferrique pourrait être combattue par la présence d'un excès de chlore, suivant le principe appliqué pour la première fois par Wurtz au perchlorure de phosphore. Il nous a semblé nécessaire, pour le calcul exact des expériences, de déterminer la densité du chlore dans les conditions mêmes de celles-ci. Une légère erreur sur cette densité aurait eu une influence très notable sur les déterminations faites à une très faible tension de la vapeur de chlorure ferrique.

» *Densité du chlore.* — Nous avons préparé le chlore d'abord par le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, puis par l'action d'une solution très concentrée d'acide chlorhydrique sur le dichromate de potassium. Le chlore était lavé en passant dans un tube à pierre ponce renfermant de l'eau, puis séché en traversant de l'acide sulfurique liquide et un tube à ponce sulfurique. Les cylindres dans lesquels se faisaient les déterminations, pareils à ceux qui devaient servir pour le chlorure ferrique, étaient parcourus par le courant de chlore jusqu'à ce que celui qui s'échappait fût entièrement absorbé par une solution de sulfite de sodium mélangée de potasse.

» Nous avons trouvé ainsi :

Température.	Densité.	Barom. réduit à zéro.	Capacité du vase.	Excès de poids.	Air déplacé humide.	Poids de l'air sec occupant le même volume que le Cl.	
						gr	
21,6 ...	2,458	752,6	225,2	0,3905	0,2662	0,2672	Cl préparé avec MnO <sup>2</sup> .
440,0 ...	2,448	752,8	225,2	0,0030	0,2708	0,1185	
19,7 ...	2,479	758,5	224,8	0,4016	0,2696	0,2708	Cl préparé avec le dichromate.
23,0 ...	2,475	752,2	310,25	0,5347	0,3686	0,3659	
356,9 ...	2,451	757,1	310,25	0,0600	0,3686	0,1749	

» Le nombre théorique est 2,449, qui se confond avec celui qui a été

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XXI, p. 687; 1888.



trouvé aux températures élevées. A  $21^{\circ}$ , la moyenne est 2,471; on a donc entre cette température et  $357^{\circ}$  pour le chlore un coefficient de dilatation qui est à celui de l'air comme 1,009 est à 1.

» *Densité de vapeur du chlorure ferrique.* — On a opéré pour ce corps exactement comme pour le chlorure d'aluminium, et l'on s'est attaché à le faire à des températures relativement basses, afin de pouvoir juger des variations, si elles ont lieu, sur un plus long intervalle de l'échelle thermométrique, et aussi pour éviter autant que possible la dissociation.

» Les premières expériences ont été faites dans l'azote à la température d'ébullition du soufre. Nous avons trouvé que, contrairement à ce qu'indique M. Meyer, le chlorure ferrique se décompose dès  $440^{\circ}$  partiellement en protochlorure et chlore. Le protochlorure se dépose au fond du vase en lamelles peu colorées et les cristaux ainsi séparés ne se recombinaient avec le chlore libre ni pendant le refroidissement, ni après plusieurs jours de contact à la température ordinaire. Nous avons dosé le chlore resté libre, en faisant passer le mélange d'azote et de chlore contenu dans le cylindre à travers une solution d'iodure de potassium, dans laquelle nous avons ensuite titré l'iode libre. Nous avons retranché le volume du chlore de celui de l'azote et, pour le calcul de la densité, nous avons admis que la dissociation du perchlorure en protochlorure et chlore se fait sans changement de volume de la vapeur, puisque le protochlorure de fer n'est pas volatil à  $440^{\circ}$ .

» La méthode de Dumas, avec la modification que nous avons introduite dans la manière de chauffer le vase à densité, permet de s'assurer très facilement s'il est resté ou non du protochlorure non volatilisé. On peut sortir le cylindre du bain d'air dès que l'opération est terminée et, comme ses parois sont propres, ce qui n'a pas lieu quand on chauffe directement dans un bain de liquide ou de vapeur, on peut observer son contenu au premier moment et avant que le vase ait pu se refroidir d'une manière sensible. On peut même juger par le temps, assez long parfois, qui s'écoule avant la formation d'un nuage de matière condensée si l'on a chauffé plus ou moins loin au-dessus du point d'ébullition.

» Lorsque le chlorure ferrique est chauffé dans une atmosphère d'azote, on voit, dès le moment où l'on sort le cylindre, au fond de celui-ci et surtout dans la pointe capillaire qui le termine par le bas, un dépôt de cristaux de protochlorure qui préexistaient évidemment; au bout de quelques instants de refroidissement, il se produit un nuage de perchlorure qui se condense sur les parois en lamelles hexagonales rouges d'une grande beauté.



» Pour la détermination des densités, comme nous l'avons indiqué antérieurement, nous avons chauffé le vase renfermant la substance pendant vingt minutes au moins à la température fixe du bain d'air, en scellant le tube de sortie de la vapeur et en l'ouvrant de temps en temps.

» Nous avons trouvé ainsi :

Température.	Tension de la vapeur.	Densité.	Baromètre réduit à zéro.	Capacité du vase.	Az et Cl restés.	Cl libre.	Tension du gaz resté.	Température du gaz.	Poids de l'Az.	Poids du Cl.	Excès de poids.	Poids de l'air déplacé.
			mm	cc	cc	cc	mm	°	gr	gr	gr	gr
433.....	0,75	10,75	763,2	337,2	56,60	4,6	760	18,4	0,0572	0,0145	0,8962	0,4063
432,7.....	0,72	10,97	761,2	319,2	42,75	5,3	762	16,0	0,0468	0,0167	0,9490	0,3866

Densité théorique = 11,25.

M. V. Meyer, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, a fait, par sa méthode, une série de déterminations allant de 448° (température qu'il admet pour l'ébullition du soufre) à 1300°. C'est seulement à 518° qu'il remarque un commencement de dissociation; celle-ci devient très notable aux températures supérieures. En titrant le chlorure ferreux resté après l'expérience, il trouve qu'elle est de  $\frac{1}{8}$  à 606°, de  $\frac{1}{3}$  à 750°, de  $\frac{1}{5}$  à 1050°; mais évidemment ces nombres ne peuvent donner une idée de la proportion du chlorure ferreux qui s'est recombinaée avec le chlore pendant le refroidissement.

» Les densités trouvées par lui sont :

Températures.....	448°	518°	606°	750°	1050°	1300°
Densités.....	10,49	9,57	8,38	5,40	5,1	5,2

» Il croit pouvoir conclure du nombre 10,49 trouvé à la plus basse de ces températures, et qui est déjà inférieur à la densité théorique pour la formule  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ , que celle-ci n'est bonne pour aucune température, et, ne voyant d'autre formule moléculaire acceptable que  $\text{FeCl}^3$ , il pense que c'est à celle-ci qu'il faut s'arrêter, quoique les faits observés par lui ne soient pas démonstratifs à cause de la dissociation du chlorure ferrique.

» Nous voudrions faire remarquer que, loin d'être démonstratifs en faveur de la formule  $\text{FeCl}^3$ , ils peuvent au contraire difficilement s'accorder avec elle. En effet, M. Meyer a trouvé à 750° une densité de 5,4 et une dissociation de  $\frac{1}{3}$  devant être regardée comme un minimum. Nous pouvons supposer qu'à cette température la tension de vapeur du chlorure ferreux soit négligeable (1). Le tiers du volume de la vapeur étant formé

(1) M. Meyer dit (*Berichte*, t. XXI, p. 695) qu'il n'y a pas de doute qu'à 1050°



du mélange de Cl et de protochlorure de fer (solide), si nous retranchons de 5,4 le tiers de 11,25, c'est-à-dire 3,75, et si nous multiplions le reste par  $\frac{3}{2}$ , nous aurons la densité réelle de la vapeur restante. Le nombre trouvé ainsi est 2,47, qui répondrait non à la formule  $\text{FeCl}^3$ , mais bien à celle inadmissible  $\text{Fe}^{0,43}\text{Cl}^{1,34}$ .

» Nous serions plus portés à croire que les nombres constants trouvés par M. Meyer, à partir de  $750^\circ$ , sont dus à une dissociation complète du perchlorure en protochlorure et chlore avec volatilisation du protochlorure, celui-ci répondant à la formule  $\text{Fe}^2\text{Cl}^4$ , mais ayant peut-être déjà vers  $1050^\circ$  une tendance à se dissocier en  $2\text{FeCl}^2$ , ce qui expliquerait les nombres trop faibles trouvés. Il serait prématuré d'ailleurs d'insister sur ces considérations. Nous ne savons pas quelle est la température de vaporisation du chlorure ferreux, ni quelle est sa densité de vapeur, et il faudra attendre les expériences promises de MM. Nilson et Pettersson pour pouvoir tirer de celles de M. Meyer des conclusions quelque peu fondées.

» Nous avons pensé que nous pourrions arriver à des résultats concluants en opérant à des températures relativement basses, dans une atmosphère de chlore, et avec des quantités de matière telles que le chlorure ferrique se trouve en présence d'un excès notable de ce gaz. En effet, quand on chauffe de  $320^\circ$  à  $440^\circ$  un cylindre ainsi préparé, on reconnaît que tout le perchlorure se volatilise; on n'aperçoit pas le moindre dépôt de protochlorure dans le vase, et cependant ce dépôt serait facile à observer s'il se formait.

» Nous avons donc commencé par opérer à la température d'ébullition du soufre et avec la vapeur à de faibles tensions; nous nous sommes ensuite rapprochés du point d'ébullition de la matière, qui est situé, d'après une expérience que nous avons faite à la pression atmosphérique, avec un thermomètre entouré aussi bien que possible de matière solide, vers  $280^\circ$ - $285^\circ$ . Le point de fusion du perchlorure pris dans de petits tubes étroits entièrement plongés dans le bain est supérieur et situé à  $0$ - $301^\circ$ . Nous avons réussi à faire fondre et bouillir le perchlorure sous pression, comme nous avons fait pour le chlorure d'aluminium; mais la coloration intense des vapeurs et la sublimation des lamelles cristallisées nous a empêchés de lire le thermomètre.

» En ce qui concerne les déterminations à de très faibles tensions, nous

---

même ce corps peu volatil soit loin d'avoir une densité constante et indépendante de la température.



ferons remarquer qu'elles sont très délicates à exécuter et que la moindre erreur dans les pesées a une influence sensible sur les résultats : c'est ce qui peut expliquer quelques faibles divergences.

» Nous ajouterons encore que le volume du chlore restant a été déterminé en brisant la pointe du cylindre, rattaché préalablement à l'aide d'un tube de caoutchouc, à un tube de verre assez long doublement recourbé. Ce dernier tube était lui-même en communication avec un tube manométrique large, à mercure, sur lequel on lisait le volume primitif de l'air contenu dans la branche devant être mise en communication avec le cylindre, puis le volume diminué après l'ouverture par la rentrée de l'air dans le cylindre, le tout à la pression atmosphérique.

» Voici les nombres trouvés :

Tempé- rature.	Tension de la vapeur en atm.	Densité.	Baromètre réduit à zéro.	Capacité du vase.	Chlore resté.	Pression du chlore.	Tempér. du chlore.	Poids du chlore.	Excès de poids.	Air déplacé.	Observations.
0					cc	mm	o	gr.	gr		
442,2	0,14	11,30	766,0	317,5	117,14	751,3	17,5	0,3476	0,2465	0,3865	{ Soufre bouillant à la pression atmosph.
442,2	0,27	11,66	766,0	340,3	103,4	743,5	21,5	0,2997	0,400	0,4074	
357,0	0,50	11,85	763,75	327,7	78,0	753,4	20,0	0,2302	1,0935 <sup>(1)</sup>		{ Mercure à la pression atmosphérique.
356,9	0,12	12,04	757,0	255,2	115,45	757,0	24,0	0,3085	0,2205	0,3032	
325,2	0,19	12,47	757,15	245,7	98,0	756,6	23,4	0,2870	0,3484	0,2920	{ Mercure, pression 407 <sup>mm</sup> ,4.
321,6	0,23	11,41	757,0	247,2	95,55	753,0	22,8	0,2791	0,3732	0,2920	
											{ Mercure, pression 377 <sup>mm</sup> ,4.

» Il résulte de là que, entre 321° et 442°, le perchlorure de fer a une densité sensiblement constante, correspondant à la formule  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$ . »

CHIMIE. — *Sur la densité de vapeur du perchlorure de gallium;*  
par MM. C. FRIEDEL et J.-M. CRAFTS.

« D'après les déterminations de M. Lecoq de Boisbaudran, le perchlorure de gallium  $\text{Ga}^2\text{Cl}^6$  fond à 75°,5 et bout à 215°-220°, peut-être même à une température inférieure, car le savant auteur de la découverte du gallium fait remarquer que le thermomètre devait être un peu surchauffé dans cette détermination.

» Nous avons transformé en chlorure 0<sup>gr</sup>,4 de gallium, qui nous avaient été obligeamment confiés par M. Lecoq de Boisbaudran, en les chauffant

(<sup>1</sup>) Un accident arrivé à la tige du cylindre a empêché de compléter la pesée. On a déterminé le fer par précipitation sous forme de sesquioxyde.



doucement dans un mélange de chlore et d'azote purs et secs. Le métal était placé dans la première d'une série d'ampoules soudées sur le cylindre qui devait servir à la détermination de la densité. On a volatilisé successivement le chlorure formé, d'abord dans un excès de chlore, puis simplement dans l'azote, d'une ampoule dans l'autre et jusque dans le cylindre. Les déterminations étaient faites dans l'azote, dans lequel le chlorure a été plusieurs fois volatilisé. Il formait alors un beau liquide incolore et d'une limpidité parfaite, se prenant en jolis cristaux par le refroidissement. Les vases à densités étaient des réservoirs cylindriques terminés par un tube recourbé muni d'une ampoule, de manière à permettre de recueillir la presque totalité de la précieuse matière.

» Après que chaque cylindre avait été fermé à la lampe, dans les conditions voulues, et refroidi, on ramenait, en la fondant et en la sublimant, la plus grande partie de la matière condensée dans le tube capillaire qui terminait le cylindre, et l'on détachait ce petit réservoir à la lampe, ce qui n'altérerait pas sensiblement le volume de l'ensemble. On pesait le cylindre et le petit tube et l'on ouvrait le premier sur de l'eau bouillie (<sup>1</sup>), pour continuer l'opération comme d'ordinaire.

» Quant au tube capillaire renfermant le chlorure de gallium, on l'introduisait, après l'avoir ouvert aux deux bouts, dans une ampoule soudée sur un nouvel appareil à densités. C'est seulement après avoir volatilisé le chlorure dans le cylindre et détaché l'ampoule que l'on pouvait laver et sécher les portions du tube capillaire et les peser, pour ajouter leur poids à celui du vase vide de la précédente opération.

» En opérant ainsi, nous avons pu faire, avec une très petite quantité de matière, quatre déterminations de densités sur des volumes de vapeur beaucoup plus considérables que ceux employés dans les expériences antérieures de M. Lecoq de Boisbaudran et de l'un de nous. Nous avons dû seulement opérer à des températures croissantes pour les trois premières

---

(<sup>1</sup>) Quand il restait dans le cylindre de l'azote, on constatait facilement que celui-ci n'était pas mélangé de chlore. Nous pouvons ajouter que, depuis la publication de notre Note sur la densité de vapeur du chlorure d'aluminium, nous avons fait des expériences de diffusion ayant pour but de reconnaître s'il y a du chlore mis en liberté quand le chlorure d'aluminium est fortement chauffé. Nous avons volatilisé du chlorure dans un tube de terre poreux placé à l'intérieur d'un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, les deux étant parcourus par un courant d'azote pur et sec, et nous n'avons pu reconnaître aucun indice de mise en liberté de chlore. Ce fait négatif parle en faveur d'une dissociation de  $2\text{Al}^2\text{Cl}^6$  en  $2\text{AlCl}^3$ .

expériences, et pour la dernière, faite à une température relativement basse, sous une très faible pression.

» Voici les nombres trouvés :

Température.	Tension de la vapeur en atmosphères.	Densité.	Baromètre réduit à 0°. mm	Volume du vase. cc	Azote restant. cc	Pression de l'azote. mm	Temp. de l'azote. °	Poids de l'azote. gr	Excès de poids. gr	Air déplacé. gr	
307°.....	0,87	10,61	758,2	69,15	0,77	740	20	0,0008	0,3573	0,0830	Benzophénone à la pression atmosph. Mercure, pression at- mosphérique. Mercure sous 1090 <sup>mm</sup> ,20 de pression. Naphtaline sous 1138 <sup>mm</sup> ,41 de pression.
357,15.....	0,64	9,08	757,15	73,25	12,1	740	21	0,0139	0,1720	0,0874	
377,6.....	0,57	7,82	757,15	34,66	6,86	738	22	0,0077	0,0532	0,0403	
237.....	0,24	11,73	745,4	24,77	11,75	724	22	0,0132	0,0251	0,0287	

» Si l'on joint à ces déterminations celles faites par M. Lecoq de Boisbaudran, en se servant aussi de la méthode de Dumas, on a la série suivante :

		L. de B.			L. de B.			L. de B.	
Températures ..	237°	247°	273°	307°	357°	357°	377°,6	440°	
Tensions.....	0,24			0,97		0,64	0,57		
Densités.....	11,73	13,4	11,9	10,61	10,0	9,08	7,82	7,8	

» La moyenne des trois premières déterminations est de 12,36. La théorie exige 12,2 pour la formule  $\text{Ga}^2\text{Cl}^6$ . Dès 307°, il y a une diminution notable de la densité, et deux déterminations faites par l'un de nous, par la méthode de M. V. Meyer, ont donné, à 357°,  $D=8,5$  et, à 440°,  $D=6,6$ .

» C'est uniquement de ces derniers nombres que MM. Nilson et Pettersson <sup>(1)</sup> ont voulu tenir compte pour attribuer au perchlorure de gallium la formule  $\text{GaCl}^3$ .

» L'ensemble des faits nous paraît, au contraire, prouver que la formule moléculaire de ce corps est  $\text{Ga}^2\text{Cl}^6$  jusqu'à la température de 273°, mais que la vapeur a une tendance marquée à se dissocier (peut-être en deux molécules de  $\text{GaCl}^3$ ) à des températures supérieures. On peut d'ailleurs faire remarquer que, si l'on considère le groupe formé par les éléments, Al, Ga, In, on y trouve un accroissement de cette tendance au dédoublement qui correspond à celui des poids atomiques.

» Il faut observer que les densités trouvées par nous sont un peu infé-

<sup>(1)</sup> *Zeitschrift für physikalische Chemie*, t. I, p. 460.



rieures à la densité théorique; nous attribuons cette circonstance à une erreur constante que nous n'avons pu rechercher en raison du peu de matière dont nous disposions. Peut-être est-elle due à l'absorption d'une trace d'humidité, décomposant le chlorure lorsqu'on le chauffe. Nous avons remarqué que, même à froid, le chlorure scellé pendant quelque temps dans une ampoule laisse dégager des fumées quand on ouvre le vase. Nous avons observé aussi dans les cylindres, à côté de beaucoup de cristaux, quelques gouttelettes restées liquides et qui peuvent être du chlorure resté en surfusion ou bien maintenu liquide par la présence d'une trace d'humidité. »

PALÉONTOLOGIE. — *Sur les dimensions gigantesques de quelques Mammifères fossiles*; par M. ALBERT GAUDRY.

« M. Strauch, le savant Directeur du Musée de l'Académie des Sciences de Saint-Petersbourg, m'écrit :

» Comme vous l'aviez vu, lors de votre visite à Saint-Petersbourg, notre célèbre squelette de Mammouth est placé dans une salle trop petite pour qu'on puisse en prendre la photographie. Je viens de le transférer momentanément dans une vaste salle destinée à l'installation du Musée d'Ethnographie; cela m'a permis de faire la photographie de notre Mammouth, et je vous en adresse des exemplaires.

» J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie un des exemplaires qui m'ont été envoyés par M. Strauch.

» Le Mammouth (*Elephas primigenius*) du Musée de Saint-Petersbourg est celui dont le cadavre entier fut trouvé en 1799 sur les bords de la mer Glaciale, près de l'embouchure de la Léna. Comme sept années s'écoulèrent entre le moment de sa découverte et celui où il fut rapporté à Saint-Petersbourg, une partie de sa chair fut dévorée par les chiens, les bêtes féroces; la plus grande portion de ce qui en restait fut détachée des os par Adams, parce qu'elle rendait le transport trop difficile. La photographie que je mets sous les yeux de l'Académie montre que la peau et la chair n'ont été conservées que sur la tête et autour des pieds.

» Suivant Tilesius, le squelette a 3<sup>m</sup>, 42 de hauteur, du sommet de la tête à la base des pieds. Il est moins grand que le squelette de l'*Elephas meridionalis* du pliocène de Durfort, qui est dans notre nouvelle galerie du Muséum. Le squelette de Durfort a 3<sup>m</sup>, 77 de hauteur au garrot et 4<sup>m</sup>, 22 de hauteur au sommet de la tête; il a 6<sup>m</sup>, 60 de long depuis le bout des dé-

fenses jusqu'au bord postérieur du bassin et 5<sup>m</sup>,36 de long depuis le bord antérieur de la tête (sans y comprendre les défenses) jusqu'au bord postérieur du bassin. Ces dimensions sont bien supérieures à celles de notre squelette de Mastodonte de Sansan, et même elles surpassent celles des gigantesques Mastodontes américains (1). Notre squelette de Durfort est le plus grand squelette entier de Mammifère fossile connu jusqu'à présent.

» Nous avons des os isolés qui annoncent des bêtes encore plus puissantes : ainsi M. Haussmann, lorsqu'il était Préfet de la Seine, a donné au Muséum un humérus de l'*Elephas antiquus* trouvé tout auprès de Paris dans le quaternaire de Montreuil-sous-Bois; cet os mesure 1<sup>m</sup>,30, tandis que celui de l'*Elephas meridionalis* de Durfort mesure seulement 1<sup>m</sup>,24. J'ai rapporté de Pikermi un tibia de *Dinotherium* qui a 0<sup>m</sup>,94, au lieu que celui de l'Éléphant de Durfort n'a que 0<sup>m</sup>,80, et des métacarpiens qui présentent une différence aussi forte.

» Si les rapports entre les tibias, les humérus, les métacarpiens et la hauteur totale des squelettes ont été les mêmes dans l'*Elephas antiquus* et le *Dinotherium giganteum* que dans l'*Elephas meridionalis* de Durfort, il faudrait supposer que l'*Elephas antiquus* atteignait 3<sup>m</sup>,95 de hauteur au garrot, 4<sup>m</sup>,42 au sommet de la tête et que le *Dinotherium* atteignait 4<sup>m</sup>,43 au garrot (2), 4<sup>m</sup>,96 au sommet de la tête.

» Ainsi deux hommes géants placés l'un au-dessus de l'autre ne parviendraient pas au sommet de la tête de l'Éléphant de Durfort, et trois hommes de 1<sup>m</sup>,80 debout sur les épaules les uns des autres atteindraient à peine le sommet de la tête du *Dinotherium giganteum* de Pikermi.

» Il est naturel de trouver le maximum de grandeur chez le *Dinotherium* de Pikermi, car cette majestueuse créature a régné à côté de deux espèces de Mastodontes, de l'Ancylothérium, d'une Girafe et de l'Helladothérium, à l'époque du miocène supérieur, c'est-à-dire au moment où le monde animal a eu son apogée. L'*Elephas meridionalis* et l'*Elephas antiquus* ont vécu en compagnie d'Hippopotames dans des phases chaudes du pliocène

(1) Warren, dans son grand Ouvrage *Sur les Mastodontes américains*, indique un squelette haut de 3<sup>m</sup>,35 au sommet de la tête et long de 5<sup>m</sup>,18 du bord postérieur de la face au commencement de la queue.

(2) Lors de mes recherches sur les fossiles de Pikermi, on n'avait pas encore trouvé l'*Elephas meridionalis* de Durfort. En basant mes calculs sur la comparaison du squelette de Mastodonte de Sansan, et de quatre squelettes d'Éléphants actuels qui sont dans les collections du Muséum, j'étais arrivé à un chiffre presque semblable pour le *Dinotherium*, 4<sup>m</sup>,50 de hauteur au garrot.



et du quaternaire où il devait y avoir une riche végétation. Si une chose peut étonner, c'est que le Mammouth des terrains glaciaires de Sibérie, habitant sans doute des régions trop froides pour le développement d'une végétation forestière, ait atteint la grande taille que présente le squelette du musée de Saint-Pétersbourg.

» On voit, d'après ce que je viens de dire, que si l'on voulait classer quelques-uns des plus puissants Mammifères par ordre de grandeur, il faudrait établir les rangs suivants :

- Premier rang..... *Dinotherium giganteum* du miocène supérieur de l'Attique.  
 Deuxième rang.... *Elephas antiquus* du quaternaire (phase chaude) des environs de Paris.  
 Troisième rang.... *Elephas meridionalis* du pliocène supérieur de Durfort (Gard).  
 Quatrième rang.... *Mastodon americanus* du quaternaire des États-Unis.  
 Cinquième rang.... *Elephas primigenius* du quaternaire de Sibérie (phase froide) et Éléphants actuels.

» Il n'est pas vraisemblable que l'homme ait vu le Dinotherium, mais il est certain qu'il s'est trouvé face à face avec l'*Elephas antiquus* et avec le Mammouth; pour les combattre, il n'avait que des haches en silex et pourtant il les a vaincus. Cela nous permet de croire que nos aïeux des temps quaternaires ont eu du génie et du courage. »

CHIMIE. — *A quels degrés d'oxydation se trouvent le chrome et le manganèse dans leurs composés fluorescents?* Note de M. **LECOQ DE BOISBAUDRAN**.

« *Chaux et chrome* (continué) (1). — La calcination du carbonate de chaux chromifère a donné lieu aux remarques suivantes :

» Le  $\text{CaOCO}^2 + \text{Cr}^2\text{O}^3$ , étant précipité par le carbonate d'ammoniaque, fournit une masse verte, après forte calcination à l'air. Si l'on précipite par le  $\text{Na}^2\text{OCO}^2$ , le produit (même assez bien lavé avant sa calcination) est, le plus souvent, d'un jaune pur, coloration qu'on obtient à coup sûr en ajoutant à la matière une faible quantité de  $\text{Na}^2\text{OCO}^2$ .

» Du  $\text{CaOCO}^2 + \text{Cr}^2\text{O}^3$ , précipité par  $\text{Na}^2\text{OCO}^2$ , ne devient plus jaune, mais vert, si, avant la calcination, il a été arrosé avec  $\text{HCl}$  ou  $\text{AzH}^4\text{Cl}$  très étendus. L'addition du  $\text{NaCl}$  n'empêche pas le jaune de se former.

» La matière jaune (provenant de  $\text{CaOCO}^2$  et  $\text{Cr}^2\text{O}^3$  précipités par

---

(1) Voir *Comptes rendus*, p. 1781, 25 juin 1888.

$\text{Na}^2\text{OCO}^2$ ) possède une propriété assez intéressante : mise dans le vide, elle fluoresce en joli vert, tout en restant jaune, pourvu que le courant ne soit ni trop prolongé ni trop puissant. Si, pendant le passage du courant, on chauffe le tube avec une flamme d'alcool, la matière devient aussitôt d'un vert d'autant plus pur qu'elle contient moins d'alcali; elle fluoresce en vert après refroidissement. Il est à noter que la chaleur appliquée au tube est bien faible, relativement à celle que la matière avait supportée lors de sa calcination.

» De la matière jaune (provenant de 100 parties  $\text{CaOCO}^2 + 5$  parties  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ ), après plusieurs mois d'exposition à l'air libre, s'était carbonatée sans changer de couleur. Dans le vide, cette matière n'a pas fluorescé et y est restée jaune; mais, par chauffage du tube électrique, elle a passé au vert sans acquérir la fluorescence. Recalcinée, la masse a repris sa teinte jaune, a fluorescé dans le vide froid, a verdi par chauffage du tube électrique et est restée fluorescente après son refroidissement.

» La même matière à  $\frac{5}{100}$  de  $\text{Cr}^2\text{O}^3$ , verdie, il y a quelques mois, par chauffage dans le vide électrique et conservée depuis dans un vase ouvert, ne fluoresce plus dans le vide.

» *Discussion des expériences faites sur les fluorescences  $\text{CaO} + \text{Cu}$ ,  $\text{CaO} + \text{Fe}$  et  $\text{CaO} + \text{Cr}$ .* — L'analogie de ces fluorescences conduit à se demander si elles ne dépendent pas d'une cause unique, par exemple de la présence du cuivre, corps très actif. Mes expériences ne s'accordent guère avec cette interprétation, du moins en ce qui concerne la présence supposée du cuivre dans les  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  et  $\text{Cr}^2\text{O}^3$  ajoutés à la chaux. Il est même très improbable que les traces de cuivre contenues dans le  $\text{CaOCO}^2$  soient capables des effets observés, car les fluorescences vertes  $\text{CaO} + \text{Fe}$  et  $\text{CaO} + \text{Cr}$  se développent au sein de chaux donnant un premier éclat blanc bleu et non blanc vert, ce qui exclut la possibilité d'une proportion appréciable de cuivre dans la chaux. Le fer et le chrome semblent donc jouer le rôle de corps actifs vis-à-vis de la chaux, et cela est vrai, pratiquement parlant, puisqu'ils donnent des fluorescences assez vivement colorées qu'on n'obtient pas sans eux.

» Cependant, l'activité du fer et du chrome sur la chaux pourrait différer à quelques égards de l'activité de certaines autres substances.

» Ordinairement, la matière active exalte de beaucoup le pouvoir lumineux du dissolvant solide. Appelons *positive* cette espèce d'activité. Exemples :  $\text{CaOSO}^3 + \text{Mn}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Zr}$ , etc. Dans ces divers cas, le dissolvant fluoresce assez peu par lui-même; la chaux possède au contraire un vif



premier éclat (blanc bleu pour ma chaux la plus pure) suivi d'une jolie fluorescence bleu violet.

» Quelles que soient les causes de ces fluorescences de la chaux, la matière active ajoutée peut se comporter de deux façons :

» 1<sup>o</sup> Produire une émission supplémentaire et quasi-indépendante de lumière ; activité positive. Exemple :  $\text{CaO} + \text{Mn}$ .

» 2<sup>o</sup> Ne pas produire de lumière spéciale, mais modifier la fluorescence préexistante, soit en absorbant une partie des rayons émis, ou des rayons efficaces incidents ; soit en empêchant la production de certains rayons par une sorte d'interférence de vibrations incompatibles. Appelons *négative* cette deuxième espèce d'activité, sans préciser sa cause physique et la considérant seulement comme très analogue à l'extinction mutuelle de M. Crookes, avec cette différence toutefois que, dans les expériences du savant chimiste anglais, chacune des matières actives était individuellement positive vis-à-vis du dissolvant solide (<sup>1</sup>), tandis que ma matière active négative peut jouir, ou être privée, du pouvoir de fluorescer individuellement avec le dissolvant purifié.

» L'activité d'une matière sera positive, relativement à une étroite région spectrale, s'il y a, sur ce point, accroissement de lumière ; elle sera négative pour les régions dont l'éclat aura baissé (<sup>2</sup>).

Le cuivre a bien, sur la chaux, une activité positive, car, avec  $\frac{1}{500}$  ou  $\frac{1}{1000}$  de  $\text{CuO}$  (<sup>3</sup>) dans le  $\text{CaOCO}^2$ , l'éclairage du vert spectral est beaucoup plus vif qu'avec  $\text{CaOCO}^2$  calciné seul.

» Les choses sont moins évidentes pour le fer et le chrome, dont les fluorescences dans la chaux donnent des verts spectraux généralement un peu plus pâles que celui de la chaux seule. Parfois, il est vrai, j'ai trouvé une petite supériorité du côté  $\text{CaO} + \text{Fe}$ , ou  $\text{CaO} + \text{Cr}$ , mais les différences étaient insuffisantes pour établir une conviction, car le degré de vide et

(<sup>1</sup>) Voir *Comptes rendus*, p. 1495, 15 juin 1885. Pour M. Crookes, les mélanges employés par lui contenaient : les sulfates de samarine et d'yttria. Pour moi, ces mélanges se composaient réellement : d'une part, de sulfate d'yttria avec traces (ou faibles quantités) de  $\text{Z}\alpha$ ,  $\text{Z}\beta$ , etc. ; et d'autre part, de sulfate de samarine, le sulfate d'yttria jouant le rôle de dissolvant et  $\text{Sm}$ ,  $\text{Z}\alpha$ ,  $\text{Z}\beta$ , etc., celui de matières actives.

(<sup>2</sup>) On fait les comparaisons exactes au spectroscope, mais parfois il suffit de regarder avec des verres colorés.

(<sup>3</sup>) Même avec  $\frac{1}{75}$  de  $\text{CuO}$  dans le  $\text{CaOCO}^2$ , on obtient un premier éclat assez brillant, quoique plus coloré et plus sombre ; mais il faut que la calcination ait été suffisamment énergique et que le vide soit convenable, ni trop ni trop peu avancé.

d'autres causes font un peu varier les intensités relatives des fluorescences. Je ne suis pas cependant éloigné de penser que le fer et le chrome oxydés se comportent, dans la chaux, comme des matières actives négatives ayant peu d'influence sur la production des rayons voisins du vert, mais affaiblissant plus ou moins les autres, d'où coloration verte de la fluorescence totale. »

**M. HATON DE LA GOUPILLIÈRE** fait hommage à l'Académie d'un Travail qu'il vient de terminer, et qui paraîtra dans le Volume publié par la Société philomathique à l'occasion du centenaire de sa fondation. Il est intitulé : *Transformation propre à conserver le caractère du potentiel cylindrique d'un nombre limité de points*. Le but de cette recherche est de constituer un procédé de transformation qui, appliqué au potentiel cylindrique d'un nombre limité de points, tel que ceux qui ont servi à Lamé pour former des systèmes de coordonnées curvilignes, donne comme résultat un potentiel de même nature; de telle sorte qu'il y ait lieu de considérer le *potentiel dérivé* d'un *potentiel proposé*, et d'étudier la corrélation mutuelle des deux systèmes matériels qui leur donnent respectivement naissance.

**M. L. OLLIER** fait hommage à l'Académie, par l'entremise de M. Verneuil, du second Volume de son « Traité des résections et opérations conservatrices qu'on peut pratiquer sur le système osseux ». Ce second Volume est relatif aux résections pratiquées sur le membre supérieur.

### MÉMOIRES LUS.

**M. PAUL GIBIER** donne lecture d'une « Étude sur l'étiologie et le traitement de la fièvre jaune ».

(Renvoi à la Section de Médecine.)

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

**M. A. RIGHI** adresse une nouvelle Note « Sur quelques phénomènes électriques produits par les radiations ».

(Renvoi à l'examen de M. Mascart.)



M. **ROUIRE** adresse une « Note complémentaire sur la géographie du littoral de la Tunisie centrale ».

(Renvoi à l'examen de M. Bouquet de la Grye.)

M. **MOURA** adresse une Note sur les vibrations glottiques.

(Commissaires : MM. Marey, Richet.)

M. **MAICHE** adresse une Note relative à des échantillons de carbone cristallisé artificiellement.

(Renvoi à l'examen de M. Daubrée.)

M. **A. DUMONT** adresse, de Chassart (Belgique), une Note relative au rôle de l'azote dans la végétation.

(Renvoi à la Section d'Économie rurale.)

M. **SAUZAY** adresse un Mémoire relatif à la « direction aérienne, par ballon sphérique ».

(Renvoi à la Commission des aérostats.)

### **CORRESPONDANCE.**

M. le **MINISTRE DE L'INSTRUCTION PUBLIQUE ET DES BEAUX-ARTS** adresse une ampliation d'un Décret qui autorise l'Académie à accepter le legs qui lui est fait par M. J.-B. Mège.

M. **DAUBRÉE** communique à l'Académie une Lettre par laquelle Sa Majesté l'Empereur du Brésil le prie, dans les termes suivants, de Lui servir d'interprète auprès de Ses Confrères de l'Académie : « Je leur adresse mes adieux en les assurant de l'heureux résultat de mon voyage, qui me permettra de rendre encore d'assez longs services à mon pays et au développement que les Sciences continuent à y prendre. »

M. le **PRÉSIDENT** remercie M. Daubrée de sa Communication. L'Aca-

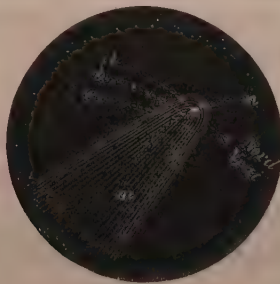
démie est très heureuse d'apprendre le rétablissement de la santé de son illustre Associé et elle charge notre Confrère de transmettre à Sa Majesté les vœux qu'elle forme pour la longue durée d'une existence si noblement employée au progrès des Sciences et du bien de l'humanité.

**S. M. DOM PEDRO** prie aussi M. Daubrée de faire hommage à l'Académie du Volume présentant les *Premiers travaux du Bureau des Longitudes du Brésil* (*Primeiros trabalhos da Comissão de Longitudines*), rédigé par MM. Calheiros da Graça et Indio do Brazil. Ce beau Volume offre un nouvel exemple de l'habileté avec laquelle d'importantes investigations scientifiques de natures variées sont poursuivies au Brésil.

ASTRONOMIE. — *Observations de la comète a 1888.* Note de M. **CRULS**, transmise par M. Faye.

« Cette comète a été observée du 24 février au 2 avril; à partir de cette date, sa position un peu basse au-dessus de l'horizon, ainsi que les brouillards qui vers cette époque de l'année commencent à se former un peu avant le jour, n'ont pas permis de continuer les observations.

» L'aspect physique de la comète n'a présenté aucune particularité digne de mention, sauf toutefois l'allongement du noyau, suivi de sa subdivision en trois petits noyaux, ou condensations lumineuses. Ce phénomène a dû se produire vers le 27 mars, date à laquelle il a été noté par M. Lacaille. Voici ce que j'ai constaté deux jours plus tard. Le noyau



s'était allongé et présentait une courbure assez accentuée, sa concavité tournée vers le nord. Ce noyau allongé avait l'aspect d'un trait lumineux, le long duquel on notait trois condensations lumineuses assez distinctes,



d'intensité inégale, la plus forte située du côté du Soleil, ainsi que le montre le croquis ci-joint, qui représente l'aspect de la tête de la comète, vue dans le champ de la lunette, ainsi que la position des trois noyaux *a*, *b*, *c*. J'ai mesuré, le 29 mars et le 2 avril, à l'aide du micromètre de position, la distance angulaire et l'angle de position des noyaux *a*, *b*. Voici ce que j'ai trouvé :

Mars 29.....	P = 243°, 1	$\delta = 2'', 96$
Avril 2.....	P = 243°, 6	$\delta = 3'', 79$

» L'angle P est compté de *a* comme centre, et dans le sens usuel nord, est, sud, ouest. Le peu de lumière du noyau *c* n'a pas permis de mesurer son angle de position, mais j'estime qu'il devait être d'environ 250°. Remarquant, d'une part, la valeur de ces deux angles de position, et, d'autre part, que l'angle de position de la queue de la comète était d'environ 270°, puisque les déclinaisons de celle-ci et du Soleil étaient peu différentes l'une de l'autre, on en conclut que la courbure du noyau allongé avait sa concavité tournée du côté nord, ainsi que je le disais plus haut, et comme le représente la ligne pointillée *mn*.

» Je n'ai pu jusqu'à cette date (17 avril) revoir la comète, afin de vérifier si la position des noyaux avait changé. »

*Observations de la comète (a) 1888, faites à l'observatoire impérial de Rio Janeiro.*

Dates. 1888.	Étoiles de compar. et grandeurs.	Comète — Étoile.		Nombre des comparaisons.	Observateurs.
		R.	D. P. N.		
Févr. 24.....	<i>a</i> 7,0	—3.34,27	+ 9.56,2	3:3	Cruls.
26.....	<i>b</i> 8,0	+3.26,91	—15.16,5	1:1	Id.
26.....	<i>c</i> 8 $\frac{1}{2}$	+3.57,33	+ 2.22,4	1:1	Id.
28.....	<i>d</i> 7,0	—6.56,40	— 5.17,9	1:1	Id.
28.....	<i>e</i> 9 $\frac{1}{2}$	—1.44,40	— 0.53,4	1:1	Id.
28.....	<i>f</i> 7,0	+0.54,71	+12.24,6	4:4	Id.
29.....	<i>g</i> 7,0	+3.33,26	+ 3.49,0	15:15	Lacaille.
Mars 1.....	<i>h</i> »	»	»	»	Morize.
3.....	<i>i</i> 6,0	+4.54,37	+ 5.28,2	4:4	Id.
3.....	<i>j</i> 7 $\frac{1}{2}$	+0.37,80	—14.52,8	6:6	Id.
6.....	<i>k</i> »	—0. 0,61	—17.27,8	15:15	Id.
7.....	<i>l</i> 7,0	—3. 5,14	+ 5.34,9	14:14	Lacaille.
13.....	<i>m</i> 7,0	—0.11,17	—11.31,0	6:6	Morize.

Dates. 1888.	Étoiles de compar. et grandeurs.	Comète — Étoile.		Nombre des comparaisons.	Observateurs.
		R.	D. P. N.		
Mars 13.....	<i>n</i> 7 $\frac{1}{2}$	+0. 6,38	+ 8. 6,4	6:6	Id.
16.....	<i>o</i> 6 $\frac{1}{2}$	+1. 19,40	+ 1.39,3	16:16	Lacaille
17.....	<i>p</i> 7	-2.54,18	+ 8.49,6	6:6	Cruls et Morize.
26.....	<i>q</i> 7	-0.29,15	+ 8.12,9	10:10	Lacaille.
29.....	<i>r</i> 8	-0.13,07	+ 0.30,7	6:6	Cruls et Morize.
29.....	<i>r</i> »	-0. 8,99	- 1.14,9	10:2	Id.
Avril 2.....	<i>s</i> 6 $\frac{1}{2}$	-1.31,40	+ 6.14,0	12:12	Cruls et Lacaille.

*Positions des étoiles de comparaison.*

Dates. 1888.	Étoiles.	R.	Réduction	D. P. N.	Réduction	Autorités.
		moy. 1888,0.	au jour.	moy. 1888,0.	au jour.	
Févr. 24.....	<i>a</i>	19.53.18,16	-2,16	137.42.10,5	-6,9	2154, H. 19, Gould.
26.....	<i>b</i>	19.56.35,46	-2,03	135.15.32,7	-6,4	2274, H. 19, Gould.
26.....	<i>c</i>	19.56. 4,81	-2,02	134.56.59,3	-6,5	2249, H. 19, Gould.
28.....	<i>d</i>	20.16.26,22	-1,98	132. 9.12,8	-4,8	10894, Stone.
28.....	<i>e</i>	20.11.16,70	-1,95	132. 3.23,0	-5,0	334, H. 20, Gould.
28.....	<i>f</i>	20. 8.38,92	-1,93	131.49. 7,4	-5,2	10836, Stone.
29.....	<i>g</i>	20.10.18,96	-1,87	130.31.46,6	-4,9	10849, Stone.
Mars 1.....	<i>h</i>	»	»	»	»	Id.
3.....	<i>i</i>	20.21.35,45	-1,72	125.57.52,4	-3,6	10928, Stone.
3.....	<i>j</i>	20.25.58,17	-1,75	126.15.10,5	-3,4	840, H. 20, Gould.
6.....	<i>k</i>	»	»	»	»	Id.
7.....	<i>l</i>	20.44.52,32	-1,60	119.51.23,2	-1,3	11090, Stone.
13.....	<i>m</i>	21. 3. 8,61	-1,39	111. 0.17,2	+0,9	4220, Cape Cat., 1850.
13.....	<i>n</i>	21. 2.52,66	-1,39	110.38.46,2	+1,0	4219, Cape Cat., 1850.
16.....	<i>o</i>	21.11.38,98	-1,31	106.21.38,1	+2,1	41317, Lalande.
17.....	<i>p</i>	21.19.16,09	-1,30	104.45.42,6	+2,7	41601, Lalande.
26.....	<i>q</i>	21.45.39,07	-1,13	92.46. 0,0	+7,3	42591, Lalande.
29.....	<i>r</i>	»	»	»	»	Id.
Avril 2.....	<i>s</i>	22. 8.25,60	-1,01	84.46.36,8	+7,4	43378, Lalande.

*Positions apparentes de la comète.*

Dates. 1888.	Temps moyen de Rio Janeiro.	R.	Log. fact.	D. P. N.	Log. fact.
		apparente.	parall.	apparente.	parall.
Févr. 24.....	16.37.14	19.49.41,73	-0,120	137.51.59,8	8,817
26.....	16.40.40	20. 0. 0,34	-0,097	135. 0.19,8	8,945
26.....	16.53.16	20. 0. 0,12	-0,088	134.59.15,2	8,713
28.....	17. 8.51	20. 9.27,84	-0,056	132. 3.50,1	8,613
28.....	17.15.43	20. 9.30,35	-0,051	132. 2.24,6	8,394
28.....	17.26.37	20. 9.31,70	-0,040	132. 1.26,8	7,113



Dates. 1888.	Temps moyen de Rio Janeiro.	$\mathcal{R}$ apparente.	Log. fact. parall.	D. P. N. apparente.	Log. fact. parall.
Févr. 29 .....	<sup>h</sup> <sup>m</sup> <sup>s</sup> 16.29.50	<sup>h</sup> <sup>m</sup> <sup>s</sup> 20.13.50,35	—0,072	130.35'.30,7	9,180
Mars 1 .....	»	»	»	»	»
3 .....	16.34.26	20.26.28,10	—0,043	126. 3.17,0	9,948
3 .....	17. 9.37	20.26.34,22	—0,020	126. 0.16,4	8,999
6 .....	16.50.45	»	»	»	»
7 .....	16.19.20	20.41.45,58	—0,020	119.56.56,8	9,406
13 .....	16.31.48	21. 2.56,05	—9,959	110.48.47,1	9,367
13 .....	17. 0.55	21. 2.57,65	—9,930	110.46.53,6	9,298
16 .....	16.28.47	21.12.57,07	—9,969	106.23.19,5	9,486
17 .....	17.24.54	21.16.20,61	—9,924	104.54.34,9	9,417
26 .....	16.58. 6	21.45. 8,79	—9,928	92.54.20,2	9,566
29 .....	16.47,13	»	»	»	»
29 .....	17.18.18	»	»	»	»
Avril 2 .....	17.14.47	22. 6.53,19	—9,908	84.52.58,2	9,629

ASTRONOMIE. — *Positions de la comète (1888,I), mesurées à l'équatorial de 8 pouces de l'observatoire de Besançon. Note de M. GRUEY.*

Dates. 1888.	Étoiles de comparaison.	Grand.	Ascension droite. *←—*.	Distance polaire. *←—*.	Nombre de compar.	Observ.
Juin 7....	<i>a</i> Weisse <sub>2</sub> 967 (0 <sup>h</sup> ).	8	<sup>m</sup> <sup>s</sup> —2.25,26	—0. 1,9	15;15	G.
7....	<i>b</i> »	8	—2.20,41	—0.50,3	15;18	H.
12....	<i>c</i> Weisse <sub>2</sub> 1037	9	+0.56,01	—3. 2,2	15;30	G.
12....	<i>d</i> »	9	+1. 1,42	—4.16,5	15;30	H.
15....	<i>e</i> An. rap. à 1145 Weisse <sub>2</sub>	9	+0.45,05	+1.45,2	15;20	G.
16....	<i>f</i> Weisse <sub>2</sub> 1201	9	—1. 1,01	—2. 9,5	15;18	G.
19....	<i>g</i> Weisse <sub>2</sub> 1265	7	—0. 4,00	+1.22,0	15;15	G.

*Positions des étoiles de comparaison.*

Étoiles.	Ascens. droite moy. 1888,0.	Réduction au jour.	Dist. polaire moy. 1888,0.	Réduction au jour.	Autorités.
<i>a</i> .....	<sup>h</sup> <sup>m</sup> <sup>s</sup> 0.38.37,26	<sup>s</sup> +1,59	<sup>o</sup> <sup>'</sup> <sup>"</sup> 48. 6.56,5	+12,3	Weisse <sub>2</sub> 967
<i>b</i> .....	0.38.37,26	+1,61	48. 6.56,5	+12,2	»
<i>c</i> .....	0.41.59,62	+4,05	46.44.25,1	+12,2	Weisse <sub>2</sub> 1037
<i>d</i> .....	0.41.59,62	+4,09	46.44.25,1	+12,2	»
<i>e</i> .....	0.46. 4,00	»	45.49.11,0	»	An. rap. à 1145 Weisse
<i>f</i> .....	0.48.54,00	+5,71	45.36.58,7	+12,1	Weisse <sub>2</sub> 1201
<i>g</i> .....	0.51.18,03	+7,30	44.46. 0,7	+12,0	Weisse <sub>2</sub> 1265

*Positions apparentes de la comète.*

Dates. 1888.	Temps moyen de Besançon.	Ascension droite apparente.	Log. fact. parall.	Distance polaire apparente.	Log. fact. parall.
	<sup>h</sup> <sup>m</sup> <sup>s</sup>	<sup>h</sup> <sup>m</sup> <sup>s</sup>		<sup>°</sup> <sup>'</sup> <sup>"</sup>	
Juin 7.....	12. 2.47	0.36.13,59	$\bar{1},701_n$	48. 7. 6,9	0,799 <sub>n</sub>
7.....	13.17. 2	0.36.18,46	$\bar{1},732_n$	48. 6.18,4	0,700 <sub>n</sub>
12.....	10.57.24	0.42.59,68	$\bar{1},659_n$	46.41.35,1	0,848 <sub>n</sub>
12.....	12.44.28	0.43. 5,13	$\bar{1},738_n$	46.40.20,8	0,721 <sub>n</sub>
15.....	12.50.9	»	»	»	»
16.....	13. 0.43	0.47.58,70	$\bar{1},757_n$	45.35. 1,3	0,663 <sub>n</sub>
19.....	13.42.43	0.51.21,33	$\bar{1},747_n$	44.47.34,7	0,561 <sub>n</sub>

» Les initiales G et H désignent les observateurs, M. Gruey et M. Hérique. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations différentielles du premier ordre.*

Note de M. **PAUL PAINLEVÉ**, présentée par M. Darboux.

« Dans une Communication récente (*Comptes rendus*, 16 juillet), nous avons établi quelques propriétés de l'intégrale de l'équation

$$(1) \quad F[y, y', (x)] = 0,$$

dans le cas où cette intégrale n'admet que  $n$  déterminations se permutant autour des points critiques mobiles. A l'intégrale correspond alors une certaine relation algébrique (ou plutôt une surface de Riemann)

$$(5) \quad h(\gamma, \gamma') = 0,$$

qui n'est définie qu'à une transformation birationnelle près, et que nous appelons *relation entre les constantes intégrales*.

» L'intégrale de (1) vérifie deux égalités de la forme

$$\gamma = l[y, y', (x)],$$

$$\gamma' = l'[y, y', (x)],$$

dont chacune suffit à la déterminer et qui établissent une correspondance rationnelle entre les courbes (1) et (5).

» Ces préliminaires rappelés, nous nous proposons de reconnaître si l'intégrale d'une équation (1) donnée n'admet que  $n$  déterminations se permutant



*autour des points critiques mobiles, n étant indéterminé.* La théorie des transformations rationnelles des courbes algébriques va nous permettre d'étudier la question, quand on suppose le genre  $\pi$  de la relation (5) supérieur ou égal à 1, mais elle ne fournit aucun renseignement sur le cas où  $\pi$  est nul.

» Le problème de la transformation rationnelle des courbes algébriques peut s'énoncer ainsi :

» Soient

$$(\alpha) \quad f(y, z) = 0,$$

$$(\beta) \quad f_1(y_1, z_1) = 0$$

*deux courbes algébriques; trouver toutes les fonctions rationnelles*

$$y = \varphi(y_1, z_1), \quad z = \psi(y_1, z_1)$$

*telles que  $(y, z)$  parcoure  $(\alpha)$  quand  $(y_1, z_1)$  parcourt  $(\beta)$ .*

» Nous avons démontré à ce sujet les propositions suivantes (*Comptes rendus*, 31 octobre 1887) :

» Si le genre  $p$  de  $(\alpha)$  est nul, on peut toujours, quels que soient  $(\alpha)$  et  $(\beta)$ , passer de  $(\alpha)$  à  $(\beta)$  par une infinité de substitutions rationnelles; ces substitutions renferment une fonction arbitraire du point analytique  $(y_1, z_1)$ .

» Quand  $p = 1$ , on ne peut, en général, passer rationnellement de  $(\alpha)$  à  $(\beta)$ . Pour que cela soit possible, il faut et il suffit qu'une intégrale de première espèce de la courbe  $(\beta)$  se ramène à une intégrale elliptique, dont le module soit égal au module de  $(\alpha)$ . Il existe alors une infinité de substitutions rationnelles qui dépendent au moins d'une constante et d'un entier arbitraire. Elles renferment parfois plusieurs entiers arbitraires, mais ne dépendent jamais d'un second paramètre continu.

» Quand  $p$  est plus grand que 1, on ne peut passer de  $(\alpha)$  à  $(\beta)$  que par un nombre fini de substitutions rationnelles, et l'on détermine algébriquement toutes ces substitutions.

» Il convient d'ajouter que si le genre  $p_1$  de  $(\beta)$ , qui n'est jamais inférieur à  $p$ , est égal à  $p$  ( $p > 1$ ), toute correspondance rationnelle entre  $(\alpha)$  et  $(\beta)$  est nécessairement birationnelle. Les courbes de genre 0 et 1 sont les seules qui se laissent transformer en courbes de même genre, par des substitutions simplement rationnelles. Enfin, quand la courbe  $(\beta)$  est hyperelliptique, il en est de même de la courbe  $(\alpha)$ .

» On peut généraliser le problème précédent et se proposer de trouver toutes les courbes  $(\alpha)$  qui correspondent rationnellement à une courbe  $(\beta)$  donnée. Quelle que soit  $(\beta)$ , toutes les courbes de genre 0, ainsi que les courbes qui ont même genre et mêmes modules que  $(\beta)$  répondent à la question. Si  $p_1 = 1$ , le problème est celui de la transformation des fonctions elliptiques. Si  $p_1$  est plus grand que 1, tout revient à trouver des courbes de genre plus grand que 0 et plus petit que  $p_1$ , qui correspondent rationnellement à  $(\beta)$ . Si une courbe  $(\alpha)$  jouit de cette propriété, toutes ses transformées birationnelles en jouissent également : nous regardons ces diverses solutions comme formant une classe, et nous cherchons seulement à obtenir un type de chaque classe. On reconnaît, par des opérations purement algébriques, s'il existe de telles courbes  $(\alpha)$  de genre plus grand que 1, et l'on obtient algébriquement un type de chaque classe. Pour qu'il existe des courbes  $(\alpha)$  de genre 1, il faut et il suffit qu'une intégrale de première espèce de  $(\beta)$  se ramène aux intégrales elliptiques <sup>(1)</sup>.

» Ces propositions suffisent pour résoudre immédiatement la question suivante : Reconnaître si l'intégrale de (1) n'admet qu'un nombre fini (d'ailleurs inconnu) de déterminations se permutant autour des points critiques mobiles, la relation (5) étant supposée de genre  $\pi$  plus grand que 1. Autrement dit, reconnaître si l'intégrale de (1) est de la forme (2), mais ne peut se ramener aux formes particulières (6) et (7) de la dernière Note. On vérifie algébriquement si l'intégrale satisfait aux conditions précédentes, et, dans ce cas, l'intégrale s'obtient elle-même algébriquement.

» Le même problème, quand on suppose  $\pi = 1$ , est plus compliqué. On reconnaît algébriquement si les conditions sont vérifiées, et l'équation s'intègre alors par quadrature, ou bien on ramène l'équation à une équation linéaire d'ordre  $p$  au plus ( $p$  est le genre de  $F$ ). Dans les deux cas, si  $\pi = p$  ( $\pi$  n'est jamais supérieur à  $p$ ), l'intégrale n'a que des points critiques fixes <sup>(2)</sup>.

(1) Il est facile d'apercevoir la relation qui existe entre le problème précédent et le problème de la transformation des fonctions fuchsienues.

(2) Les deux problèmes que nous venons de traiter renferment, comme cas particuliers, bien des questions plus simples : par exemple, reconnaître si l'intégrale de (1) n'a que des points critiques fixes, ou qu'un seul point critique mobile, ou un seul contact avec son enveloppe, etc. Dans ces divers problèmes, on connaît à l'avance une courbe algébrique qui doit correspondre rationnellement à la courbe (1). Cette courbe est une transformée rationnelle de (5). Si son genre est égal ou supérieur à 1, les résultats précédents s'appliquent.



» En définitive, l'hypothèse  $\pi = 0$  échappe seule à la méthode. L'intégrale est alors de la forme

$$(6) \quad y^n + R'_1[\gamma, (x)]y^{n-1} + \dots + R'_n[\gamma, (x)] = 0.$$

Mais on peut, quel que soit  $\pi$ , traiter la question suivante : *Reconnaître si l'intégrale de (1) n'admet qu'un nombre donné  $n$  de déterminations se permutant autour des points critiques mobiles.* Nous traiterons cette question dans une prochaine Note. »

MÉCANIQUE APPLIQUÉE. — *Régulateur isochrone.* Note de M. BAUDOT, présentée par M. Mascart.

« Le *régulateur isochrone* dont il est question ici a pour but de maintenir uniforme la vitesse de rotation du *distributeur* que j'emploie dans mon système de télégraphe multiple imprimeur, malgré les variations de la force motrice employée et celles du travail résistant, provoquées par le fonctionnement des organes de l'appareil ou par toute autre cause. Son mode de fonctionnement consiste à introduire dans le mécanisme moteur une résistance variant automatiquement lorsque cela est nécessaire, de façon à maintenir l'équilibre parfait entre le travail moteur et le travail résistant total.

» Ce régulateur est constitué par une masse métallique mobile, susceptible de se déplacer, en glissant sur deux tiges-guides fixées transversalement à l'extrémité d'un arbre appartenant au moteur dont le mouvement doit être régularisé. A cette masse sont accrochés deux forts ressorts à boudin destinés à la ramener vers le centre de rotation. Ces ressorts prennent leurs points d'appui sur l'extrémité même de l'arbre. Au repos de l'organe, la masse est légèrement excentrée par rapport à l'axe de rotation, et, dans cette position, le système comprenant la masse, les ressorts et leurs supports a son centre de gravité sur l'axe.

» Lorsque le moteur est mis en mouvement, sa vitesse va s'accroissant jusqu'à ce que la force centrifuge, agissant sur la masse, atteigne et dépasse la valeur de la tension des ressorts. Dès que la masse mobile s'écarte en tirant sur les ressorts, ceux-ci, prenant leurs points d'appui sur l'arbre, le font presser contre ses paliers et augmentent le travail dépensé par le

frottement: il en résulte que le travail supplémentaire imposé au moteur dépend de l'écartement de cette masse <sup>(1)</sup>.

» On conçoit déjà que cette disposition puisse constituer un *modérateur de vitesse*; mais il est facile d'en faire un véritable *régulateur isochrone* à la condition d'établir une relation convenable entre les points d'attache des ressorts, le centre de rotation et le centre de gravité de la masse mobile.

» La force centrifuge d'une masse, à vitesse de rotation constante, est proportionnelle au rayon de la circonférence décrite. D'autre part, on sait qu'un ressort à boudin bien fait subit des allongements directement proportionnels aux efforts; on peut donc concevoir une vitesse angulaire telle que la force centrifuge et la tension des ressorts restent constamment égales.

» Supposons maintenant que le centre de gravité de la masse mobile puisse être amené à coïncider avec le centre de rotation (position qui correspondrait à une valeur nulle de la force centrifuge); si l'on accroche alors à cette masse l'extrémité libre des ressorts, sans les déformer par aucun allongement (ce qui pour eux correspond à une valeur nulle de l'effort appliqué à les allonger), l'équilibre existera, pour cette position de la masse, entre la force centrifuge et la tension des ressorts, qui sont toutes deux nulles; et cet équilibre subsistera également pour toutes les positions que la masse mobile pourra occuper, mais à la condition expresse que la vitesse angulaire ait une valeur déterminée.

» La masse se trouve ainsi dans une sorte d'équilibre instable qui ne peut exister qu'à cette condition.

» Mais, pour que le mouvement soit uniforme, il faut que le travail moteur soit égal au travail résistant. Si donc nous voyons la masse tournant se maintenir en équilibre, nous pourrions en conclure que la vitesse de rotation est bien la vitesse pour laquelle le réglage a été effectué et, de plus, que l'appoint de travail résistant apporté au moteur par l'écartement

---

(1) Avec une masse pesant 40<sup>gr</sup> et une vitesse de rotation de 1650 tours par minute, la valeur de la force centrifuge croît de 1200<sup>gr</sup> environ par centimètre d'écartement de la masse, et cet accroissement de pression sur l'arbre du moteur provoque un supplément de travail résistant pouvant être évalué à 35<sup>mm</sup> par seconde environ avec un graissage normal de l'axe du régulateur. Dans le modèle présenté, la masse peut s'écartier de 0<sup>m</sup>,03 environ.



actuel de la masse est juste suffisant pour équilibrer la puissance et les résistances.

» L'accroissement ou la diminution du travail moteur produit d'abord une variation de vitesse angulaire faible et momentanée, puis l'équilibre se rétablit par un simple déplacement de la masse mobile et la vitesse redevient ce qu'elle était avant la perturbation.

» Le modèle construit spécialement pour régulariser le mouvement du distributeur de mon appareil télégraphique, qui emprunte sa force motrice à l'électricité ou à la pesanteur, maintient une vitesse constante qui lui fait régulièrement accomplir 165 tours par minute. Les variations de la vitesse provenant des variations de température sont insignifiantes, étant donné le résultat à obtenir, car elles atteignent à peine un millième de sa valeur.

» Le travail supplémentaire imposé au moteur par le régulateur varie de 5 à 90 grammètres, suivant l'état plus ou moins onctueux des pivots de l'appareil. »

ELECTRICITÉ. — *Sur un téléphone à champ magnétique fermé, avec plaque à sections cylindriques concentriques égales.* Note de M. REBS, présentée par M. Mascart.

« Le fonctionnement d'un téléphone repose sur les variations de l'intensité magnétique d'un noyau de fer doux, autour duquel est placée une bobine à fil fin. A chaque variation de l'intensité magnétique de ce noyau correspond, dans le fil de la bobine, une action électrique dont la grandeur, en dehors des conditions extérieures qui constituent le circuit électrique, dépend de la grandeur des variations de l'intensité magnétique. Réciproquement, à chaque variation de l'intensité électrique qui circule dans le fil de la bobine correspond une variation de l'intensité magnétique du noyau de fer doux.

» Dans les deux cas, les variations magnétiques du système servent d'intermédiaire dans la transmission des ondes sonores; il importe donc que ces variations soient aussi grandes que possible.

» Ces variations résultent, dans un téléphone, des vibrations de la plaque, qui font varier la distance comprise entre l'extrémité du noyau de fer doux portant la bobine et la plaque. On peut admettre que l'intensité du champ dans cet intervalle, pour un appareil donné, est sensiblement

proportionnelle à la distance des pôles, si la section des pièces de fer qui constituent le circuit magnétique est telle qu'en un point quelconque elle soit éloignée de la saturation. Enfin, la grandeur de la variation est elle-même proportionnelle à l'intensité magnétique totale.

» Les dispositions que nous avons adoptées ont pour but de satisfaire à ces conditions.

» Le champ magnétique est produit au moyen de un ou plusieurs aimants dont les pôles sont recueillis, d'une part, par le noyau de fer doux portant la bobine; de l'autre, par la plaque de fer doux formant la membrane vibrante, et dont le centre est maintenu à une faible distance de l'extrémité du noyau. La réunion de cette plaque avec les aimants est obtenue par l'intermédiaire d'une couronne en fer doux, à laquelle sont fixés les aimants, et dans une feuillure de laquelle se trouvent serrés les bords de la plaque. Cette plaque est construite de telle façon qu'une section cylindrique quelconque, ayant comme axe celui du noyau ou de la plaque, est sensiblement constante et égale à celle du noyau.

» La surface de la plaque en regard du noyau est donc le quart du diamètre de ce dernier. En s'éloignant vers la circonférence, l'épaisseur est telle que l'égalité

$$xD = \frac{d^2}{4}$$

soit satisfaite, D étant le diamètre de la section cylindrique considérée sur la plaque,  $d$  le diamètre du noyau,  $x$  l'épaisseur correspondante de la plaque.

» Cette loi de décroissance dans l'épaisseur de la plaque est suivie jusqu'au moment où la plaque est suffisamment mince pour vibrer facilement. Pratiquement, l'amincissement est poussé jusqu'à  $D = 8d$ ; et le diamètre extérieur de la plaque est au moins égal à  $10d$ .

» Avec ces dispositions, l'intensité magnétique résultant des aimants employés ne trouve de résistance sérieuse que dans la lame d'air comprise entre la plaque et l'extrémité du noyau. Celle-ci est rendue aussi faible que possible, mais telle que, dans ses vibrations, la plaque ne vienne pas toucher le noyau.

» Les variations du champ sont ainsi rendues plus intenses et, par suite, la puissance du téléphone rendue plus grande que lorsque la plaque a une épaisseur constante. Dans ce cas, en effet, si la plaque est mince, elle est saturée au centre; si elle est épaisse, ses vibrations sont très faibles.

» Avec le téléphone que nous venons de décrire, l'amplitude des vibra-



tions reste très grande et, en aucun point du circuit magnétique, la section n'est saturée.

» Ces dispositions permettent d'établir des appareils puissants, faciles à construire et de toutes dimensions. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Cartes magnétiques du bassin occidental de la Méditerranée*. Note de M. **Th. MOUREAUX**, présentée par M. Mascart.

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les Cartes magnétiques du bassin occidental de la Méditerranée, dressées d'après les observations dont j'ai donné les résultats dans une précédente Communication (<sup>1</sup>). Pour construire ces Cartes, j'ai utilisé également, après les avoir ramenées au 1<sup>er</sup> janvier 1888, les mesures absolues que j'ai effectuées dans le midi de la France en 1884 et 1885; celles de M. de Bernardières en différents points de la côte méditerranéenne, de M. Hatt à l'île Rousse, de la Mission hydrographique française en Tunisie, de M. Chistoni en Italie, en Sardaigne et en Sicile, de l'observatoire de Pola, de la Commission hydrographique espagnole sur la côte d'Espagne. J'ai tenu compte également des observations, encore inédites, faites par M. d'Abbadie aux environs d'Ilendaye et dans le Guipuzcoa, de M. Le Cannellier dans la région de Toulon, et du P. Martin Juan en Espagne. Le réseau comprend ainsi, outre les îles principales, toute la côte européenne entre Cadix et le détroit de Messine, et la côte d'Afrique depuis Tanger jusqu'à Tripoli.

» *Lignes d'égale déclinaison*. — Les lignes d'égale déclinaison, sur la Méditerranée, font avec les méridiens géographiques un angle qui diminue de l'ouest à l'est; leur direction générale entre le sud et le sud-sud-ouest persiste sur la partie occidentale du réseau; mais, vers la Tripolitaine et déjà à Gabès, elles s'infléchissent vers l'est, c'est-à-dire dans une direction opposée relativement aux méridiens : les lignes isogones s'étalent ainsi en éventail sur le nord de l'Afrique.

» L'isogone de 10° passe à Salerne, traverse irrégulièrement la Sicile, laisse Malte à l'est et aborde la côte de la Tripolitaine vers le 13<sup>e</sup> degré de longitude. La ligne de 11° va de Rome à l'île de Djerba; celle de 12° coupe la côte d'Italie par le 44<sup>e</sup> parallèle, près de Carrare, présente des sinuosités très remarquables en Corse et en Sardaigne, et atteint l'Algérie près de La

---

<sup>1</sup>) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 229.

Calle. L'isogone de  $14^{\circ}$ , qui part de l'embouchure du Rhône, entre en Algérie à l'ouest d'Alger; elle est rejetée ensuite vers l'ouest aux environs de Miliana. La ligne de  $15^{\circ}$  quitte l'Espagne entre Barcelone et l'embouchure de l'Èbre; elle s'infléchit à l'ouest vers la côte, au large d'Alicante, puis présente une courbure de sens opposé en arrivant à la côte d'Algérie, par Arzew. Enfin l'isogone de  $17^{\circ}$ , qui passe à l'ouest de Madrid, rencontre la côte d'Espagne sur l'Océan, à l'embouchure du Guadalquivir.

» A Bastia, j'ai trouvé une déclinaison de  $13^{\circ}52'$ , supérieure de plus d'un degré et demi à la valeur qu'on aurait obtenue par interpolation, en admettant l'uniformité des lignes d'égale déclinaison. La montagne qui domine Bastia au nord-ouest renferme d'ailleurs des affleurements ferrugineux très importants; Gueymard, dans son voyage géologique en Corse (1820-1821), dit que l'une des mines de Farinole, village situé à  $9^{\text{km}}$  ouest-nord-ouest de Bastia, doit être très abondante; car, « en approchant la » boussole de l'entrée, l'aiguille se dirige de l'est à l'ouest ». Les autres observations que j'ai pu faire dans les différentes parties de l'île, à Ajaccio, Bonifacio, Corte, témoignent également d'influences locales dues à la nature spéciale des terrains. M. Chistoni a observé aussi des déviations de même ordre en Sardaigne et en Sicile; il a constaté l'existence d'un maximum anormal de la déclinaison dans le voisinage de Gênes.

» *Lignes d'égale inclinaison.* — La distance entre deux lignes consécutives d'égale inclinaison diminue assez régulièrement avec la latitude sur la Méditerranée. Les anomalies signalées plus haut se retrouvent également pour l'inclinaison, et les lignes isoclines sont accidentées vers Gênes, sur la Corse, la Sardaigne, la Sicile. Il en est de même en certains points de la côte d'Algérie: c'est ainsi que l'isocline de  $54^{\circ}$  est rejetée sur la mer, au nord des massifs magnétiques de Collo et du Cap de Fer.

» M. L. Teisserenc de Bort a montré qu'en Algérie les isoclines se rapprochent plus des parallèles que ne l'indiquent les Cartes les plus récentes; cette remarque s'applique également à la Méditerranée occidentale. La ligne de  $57^{\circ}$ , par exemple, traverse effectivement la côte d'Italie à Naples; mais, dans l'ouest, on la fait passer près de Tanger, alors qu'en réalité elle atteint l'Espagne au nord d'Alicante; l'inclinaison à Tanger est seulement de  $55^{\circ}14'$ .

» *Lignes d'égale composante horizontale.* — D'une manière générale, les lignes d'égale composante horizontale, sur la Méditerranée, ont la même allure que les isoclines; les deux systèmes de courbes font avec les parallèles des angles sensiblement égaux, au moins dans les régions où les



phénomènes sont réguliers. Toutefois, entre la Sicile et Tripoli, les lignes d'égale composante horizontale plongent plus que les lignes d'égale inclinaison. Dans les îles, la composante horizontale présente aussi, comme les autres éléments, des anomalies très nettes.

» Les Cartes publiées dans ces dernières années prêtent à la même critique que celle des isoclines : les courbes ne font pas, avec les parallèles, un angle aussi grand que celui sous lequel on les a figurées. D'après ces Cartes, la composante horizontale serait plus élevée à Naples qu'à Tanger, tandis que les valeurs de cet élément, en ces deux points, sont respectivement 0,239 et 0,246. La ligne 0,240, au lieu de passer à Tanger, est reportée beaucoup plus au nord; elle coupe la côte d'Espagne dans le voisinage d'Alicante. »

PHYSIQUE. — *Sur la conservation de l'Électricité et la Thermodynamique.*

Note de M. GOUR.

« Je me propose de rattacher le principe de la conservation de l'Électricité <sup>(1)</sup> à ceux de la Thermodynamique, en prenant comme point de départ expérimental la première loi des actions électriques.

» 1. Considérons des conducteurs très petits, invariables, isolés et électrisés, tels, par exemple, que les boules de la balance de Coulomb. Nous admettrons que deux quelconques d'entre eux sont sollicités par une force dirigée suivant la droite qui les joint, indépendante de la présence d'autres corps électrisés, ainsi que des variations de température, et exprimée, en grandeur et en signe, par  $\frac{mm'}{r^2}$ , en désignant par  $r$  leur distance, et par  $m, m'$  des constantes qui caractérisent respectivement leur état d'électrisation, et qu'on nomme la valeur de leur *masse électrique*. Dans ces conditions expresses, l'invariabilité de ce coefficient fait partie intégrante de la

---

(<sup>1</sup>) Pour l'énoncé exact de ce principe et son rôle dans les théories électriques, je renverrai le lecteur au Mémoire de M. Lippmann (*Journal de Physique*, 1881). On peut remarquer à ce sujet que les vérifications expérimentales de ce principe paraissent fort difficiles dans beaucoup de cas, et notamment pour les états instables (courants variables, etc.), en sorte qu'il ne serait peut-être pas admis d'une manière générale sans l'influence exercée encore par l'ancienne hypothèse des deux fluides, considérés comme matériels et indestructibles, qui a fourni à la science électrique la plupart de ses formes de langage et de raisonnement.

loi des actions électriques; nous pourrions donc considérer des masses électriques *invariables*, réalisées par de très petits conducteurs électrisés, qui sont et restent isolés.

» Nous admettrons qu'il peut exister de même, aux divers points des corps, des masses électriques agissant suivant cette loi, mais *qui varient, avec le temps et les circonstances, d'une manière inconnue*. Nous ignorons donc, par exemple, comment varie la masse électrique lorsqu'elle passe d'un corps à un autre, et toute autre notion impliquant la conservation de l'Électricité, notamment celle de l'énergie électrique, dans ses rapports avec le principe de la conservation de l'énergie.

» 2. Ceci posé, remarquons que, d'après la loi énoncée, un très petit conducteur isolé et électrisé ne peut être le siège d'une production ou d'une destruction de chaleur, sous l'action des forces électriques. Considérons, en effet, un système quelconque de pareils conducteurs, à température uniforme, maintenus au repos par des forces extérieures, et produisons une déformation quelconque du système, en revenant finalement aux positions initiales. Les forces mutuelles qui agissent entre eux ne dépendant que de leurs distances, le travail dépensé est nul. Par suite, il ne peut se produire de variation de température sur aucun d'eux, car on pourrait alors, par rayonnement, échauffer ou refroidir des corps faisant partie d'une machine thermique, et produire ainsi du travail, ce qui est en opposition avec le principe de Carnot.

» 3. Considérons maintenant un système matériel électrisé quelconque S. Supposons que des masses électriques invariables  $m$ , définies comme plus haut, égales et en très grand nombre, mais telles que  $\Sigma m$  ait une valeur déterminée, soient uniformément réparties sur une sphère de rayon R, enfermant S. Des forces extérieures sont appliquées à S et aux masses  $m$ , qu'elles maintiennent en place.

» Considérons une transformation quelconque de S, et en même temps faisons varier R, de manière à le ramener finalement à sa valeur initiale  $R_0$ ; pendant cette variation, chacune des masses  $m$  est déplacée suivant un rayon. Soient, pour S,  $\theta$  le travail dépensé pendant la transformation et fourni par les forces extérieures, et Q la chaleur produite; soient de même  $\theta'$  et  $Q'$  pour le système des masses  $m$ . Posons

$$C = \theta - EQ, \quad C' = \theta' - EQ'.$$

Le principe général de la conservation de l'énergie, appliqué à l'ensemble



de S et des masses  $m$ , nous apprend que, dans l'identité

$$\Theta + \Theta' = E(Q + Q') + C + C',$$

la somme  $C + C'$  ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

» Remarquons que les forces électriques produites par les masses  $m$  réparties sur la sphère ont à chaque instant une résultante nulle en tous les points de S; par suite, rien de ce qui se passe en S ne dépend de R, et  $\Theta$ , Q et C ont les mêmes valeurs que si R restait toujours égal à  $R_0$ . Il en est de même pour  $C + C'$  et, par suite, pour  $C'$ . Mais, dans cette hypothèse, on aurait  $\Theta' = 0$ , et l'on a toujours  $Q' = 0$  d'après la proposition démontrée précédemment; on a donc

$$C' = 0.$$

» Le travail  $d\Theta'$  dépensé pour faire varier R de  $dR$  est  $-\frac{\Sigma m \Sigma M}{R^2} dR$ , en désignant par M la masse électrique existant à cet instant en un point quelconque de S, et en négligeant un terme dépendant des actions mutuelles des masses  $m$ , qui disparaîtrait dans l'intégration. Il vient donc

$$\Theta' = -\Sigma m \int_{R_0}^{R_0} \frac{\Sigma m}{R^2} dR = 0,$$

quelle que soit la variation de R.

» Comme  $\Sigma M$  ne peut être fonction de R, d'après la remarque précédente, il faut que  $\Sigma M$  *reste invariable à chaque instant dans la transformation de S*; c'est le principe de la conservation de l'électricité.

» 4. Dans cette démonstration, nous avons admis que les masses  $m$  ne sont soumises, de la part de S, qu'à des forces électrostatiques. Il en est ainsi si S ne produit pas de champ magnétique extérieur. Dans le cas contraire, il y aurait à considérer des forces électromotrices d'induction, qu'on regarde, en général, comme s'appliquant aussi bien aux masses isolées, telles que  $m$ , qu'à celles qui font partie d'un circuit. La difficulté disparaît si l'on remarque qu'on peut prendre R aussi grand qu'on le veut, et que le champ magnétique, finissant par être inversement proportionnel à  $R^3$ , deviendra négligeable vis-à-vis du champ électrostatique <sup>(1)</sup>.

---

(1) Le développement de ce qui précède, qui paraît conduire à des relations entre les lois de l'Électrostatique et celles du champ magnétique, fera l'objet d'un autre travail.

» Le même raisonnement s'applique à la loi de conservation du poids de la matière dans ses transformations, et, en général, à tous les centres de forces obéissant à la loi du carré des distances. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la conductibilité électrique des mélanges de sels fondus. Cas particulier de l'azotate de potasse et de l'azotate de soude.* Note de MM. E. BOUTY et L. POINCARÉ, présentée par M. Lippmann.

« Nous nous sommes proposé de chercher s'il est possible de déduire la conductibilité électrique d'un mélange de sels fondus, sans action chimique, de la conductibilité supposée connue de chacun d'eux.

» Les mélanges d'azotate de potasse et d'azotate de soude nous ont paru aussi favorables à ce genre de recherches que pouvaient l'être les dissolutions salines étendues, étudiées antérieurement par l'un de nous ; ces deux sels fondus possèdent, en effet, des propriétés physiques sensiblement identiques ; leurs densités et leurs coefficients de dilatation ont presque la même valeur, leurs coefficients de frottement intérieur sont peu différents <sup>(1)</sup>. On peut donc espérer que la conductibilité de leurs mélanges obéira à une loi simple.

» Nous avons établi <sup>(2)</sup> que la conductibilité de l'azotate de potasse entre 330° et 500° est représentée par la formule

$$(1) \quad c_t = 0,7241 [1 + 0,005 (t - 350)].$$

Nos expériences sur l'azotate de soude se rapportent à un intervalle de température plus restreint (de 325° à 380°) ; elles nous ont aussi conduits à une formule linéaire <sup>(3)</sup>

$$(2) \quad c'_t = 1,302 [1 + 0,00497 (t - 350)].$$

» Les valeurs absolues des deux conductibilités diffèrent, mais le coefficient de variation avec la température est le même ; il est donc naturel

<sup>(1)</sup> V. FOUSSEREAU, *Annales de Chimie et de Physique*, 6<sup>e</sup> série, t. V, p. 363 ; 1885.

<sup>(2)</sup> Voir page 88 de ce volume.

<sup>(3)</sup> M. FOUSSEREAU assigne à l'azotate de soude fondu une résistance presque double de celle qui correspond à notre formule. Un tel écart ne saurait être mis sur le compte de la méthode employée par ce savant : il est probable qu'il faut l'attribuer à quelque cause accidentelle, par exemple à la présence d'une bulle inaperçue à l'un des orifices capillaires du tube employé par M. FousserEAU.



de supposer qu'il sera aussi le même pour les divers mélanges des deux sels.

» D'autre part, puisque les densités sont les mêmes, la composition en volumes d'un mélange se confond avec sa composition en poids. Soient donc  $p$  et  $q$  les poids des deux sels; il y avait lieu de chercher si la conductibilité  $c_t''$  de leur mélange entre 300° et 400° ne pourrait pas être calculée par la formule

$$(3) \quad c_t'' = \frac{0,7241p + 1,302q}{p + q} [1 + 0,005(t - 350)],$$

représentant la moyenne des conductibilités des sels mêlés.

» Nous avons opéré sur huit mélanges, et, chaque fois qu'il a été possible, dans un intervalle de température assez large pour vérifier la constance du coefficient de variation avec la température.

» Pour résumer nos expériences dans un Tableau unique, nous nous bornerons ici à indiquer la température moyenne  $t$ , rapportée au thermomètre à air, de chaque série d'observations, les valeurs moyennes des conductibilités observées et calculées et leurs différences absolues et relatives.

Composition		$t$	$c_t''$		Différences	
$p$ .	$q$ .		observée.	calculée.	absolue.	relative.
0,9144	0,0855	346,6	0,799	0,760	-0,039	-0,052
0,8	0,2	332,8	0,754	0,768	+0,014	+0,019
0,7142	0,2857	343,3	0,823	0,850	+0,027	+0,033
0,543	0,456	344,9	0,961	0,963	+0,002	+0,002
0,5 (1)	0,5	306,7	0,823	0,794	-0,029	-0,035
0,393	0,606	321,3	0,911	0,921	+0,010	+0,012
0,2857	0,7142	313,7	0,932	0,928	-0,004	-0,004
0,2	0,8	336,7	1,060	1,109	+0,049	+0,047
Moyenne.....						+0,0028

» Les différences relatives atteignent parfois  $\frac{1}{20}$ , mais n'offrent aucun caractère systématique. La différence moyenne entre le calcul et l'observation ne dépasse pas  $\frac{1}{350}$ . Si l'on tient compte des complications que l'on

(1) Le mélange à poids égaux et les mélanges plus riches en soude se décomposent à des températures peu élevées; les températures moyennes qui s'y rapportent sont donc nécessairement assez basses.

rencontre dans ces mesures à températures élevées pour relier une série à une autre, on trouvera l'accord entièrement satisfaisant.

» Les résultats très simples de ce premier travail semblent pouvoir servir de base à des recherches ultérieures sur les mélanges de corps de propriétés physiques très différentes ou susceptibles de réagir chimiquement. »

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la production de l'ozone par des décharges électriques.*

Note de MM. BICHAT et GUNTZ, présentée par M. Berthelot.

« Nous nous sommes proposé d'étudier les diverses circonstances qui influent sur la production de l'ozone par les décharges disruptives.

» I. Dans un appareil simple, formé d'un fil de platine d'un dixième de millimètre de diamètre, tendu suivant l'axe d'un cylindre de même métal, on fait passer un courant lent d'oxygène sous pression constante. Le fil est réuni à l'un des pôles d'une machine de Holtz et avec un électromètre absolu; le cylindre est mis en communication avec la terre par l'intermédiaire d'un galvanomètre; enfin un *trop-plein* de M. Mascart permet d'obtenir un débit constant. Dans ces conditions, on a obtenu les résultats suivants :

Déviation galvanométrique.	Effluve positive.		Effluve négative.	
	Potentiel (CGS).	Ozone produit.	Potentiel.	Ozone.
20	14,6	0 <sup>mm</sup> , 2	12,68	2 <sup>mm</sup> , 05

» On voit donc que, pour un même *débit*, l'effluve négative fournit une quantité d'ozone dix fois plus grande que l'effluve positive.

» On obtient un résultat analogue en faisant agir sur l'oxygène l'effluve produite entre une pointe de platine et un disque du même métal. La différence entre les poids d'ozone produits, quand la pointe est successivement positive et négative, est moins grande que dans le cas du fil, mais elle est encore très nette; elle augmente d'ailleurs avec la distance de la pointe au disque.

» Si l'on admet que la production de l'ozone est due à une élévation de température produite par l'effluve, et non au passage dans l'oxygène d'une certaine quantité d'électricité, ce résultat s'explique : l'effluve négative est en effet plus chaude que l'effluve positive.

» Si, dans cet appareil simple, on fait varier le débit ou le potentiel, on



constate que le poids d'ozone formé, par une même vitesse de courant d'oxygène, augmente avec le débit et le potentiel ; mais il n'y a aucune relation simple entre ces divers éléments. Ce poids d'ozone varie d'abord proportionnellement au carré du potentiel, mais cette loi n'est vraie que pour des potentiels inférieurs à 20 (C.G.S) dans l'appareil que nous avons employé. La loi de Faraday, en particulier, n'est pas applicable.

» II. Les appareils que l'on emploie aujourd'hui pour préparer l'ozone sont plus complexes que celui qui nous a servi dans les expériences que nous venons de résumer. Deux diélectriques, le verre et l'oxygène, séparent les conducteurs entre lesquels doit se produire la décharge disruptive. Si l'on regarde un de ces appareils, celui de M. Berthelot par exemple, dans l'obscurité, on voit qu'il s'illumine à chaque décharge, pourvu que l'étincelle soit suffisamment longue. Il se produit, dans l'oxygène, entre les deux surfaces vitreuses en regard, une infinité d'étincelles constituant le phénomène connu sous le nom de *pluie de feu*. Elles sont d'autant plus brillantes que la résistance du circuit est plus faible. On constate, en même temps, que le poids d'ozone produit varie avec cette résistance et qu'il est d'autant plus faible que l'étincelle est moins lumineuse ou moins chaude.

» Si, entre les deux armatures d'un tube à ozone de M. Berthelot, reliées à une machine de Holtz, on maintient une différence de potentiel constante, on n'obtient que des traces d'ozone. En même temps, on constate, dans l'obscurité, qu'il ne se produit que de maigres étincelles, d'une manière fort irrégulière et à de rares intervalles.

» En réunissant les armatures du même tube à un exciteur muni de boules de 1<sup>cm</sup> de diamètre, on ne commence à apercevoir la pluie de feu que si la distance explosive est supérieure à 1<sup>mm</sup>, 75. C'est la valeur en air de l'intervalle qui sépare les armatures, en admettant le nombre 6 comme pouvoir inducteur spécifique du verre par rapport à l'air. Tant que les étincelles ne sont pas visibles dans l'appareil, il ne se produit pas d'ozone. Ainsi, en faisant passer, pendant plus de deux heures, de l'oxygène dans l'appareil de M. Berthelot, chargé avec une machine de Holtz, de façon à donner, d'une manière continue, des étincelles de 1<sup>mm</sup> de longueur, on n'obtient pas trace d'ozone. Cette expérience prouve que la production de l'ozone n'est pas due à la polarisation du diélectrique oxygène, ou à l'état de déformation qui l'accompagne.

» Enfin de nombreuses expériences, faites avec le tube à ozone de M. Berthelot, nous ont montré qu'il n'y a aucune relation simple entre le poids d'ozone formé et la différence de potentiel des armatures ; comme

la capacité est constante, il en résulte que la loi de Faraday est applicable.

» Ces résultats montrent que la formation de l'ozone est surtout liée à l'élévation plus ou moins considérable de la température de l'oxygène, sous l'action des décharges électriques. L'oxygène se trouve placé dans des conditions analogues à celles que l'on obtient dans le tube chaud-froid de M. II. Sainte-Claire Deville. M. Troost a montré, en effet, qu'en employant cet ingénieux appareil, on peut obtenir de l'ozone sans faire intervenir l'électricité en aucune façon.

» IV. Les mesures électriques, faites dans le cas de l'appareil simple (pointe et disque), permettaient d'évaluer en valeur absolue l'énergie mise en jeu. Ce galvanomètre mesure le débit; l'électromètre donne le potentiel. D'autre part, du poids d'ozone obtenu, on pouvait déduire la chaleur absorbée par sa formation. Nous avons trouvé que, sur 250 petites calories fournies par les décharges, sous un potentiel correspondant à une distance explosive d'environ 9<sup>mm</sup>, une seule était employée à produire de l'ozone. Le rendement de l'appareil était donc très faible.

» En mesurant la capacité d'un tube à ozone de M. Berthelot, et en s'arrangeant de manière que les décharges se produisent comme précédemment pour une distance explosive de 9<sup>mm</sup>, on trouve au contraire un rendement très considérable.

» Dans le tube qui nous a servi, et dont la capacité était de 37<sup>cm</sup>, on a trouvé que, sur 29 petites calories fournies par les décharges, 26 étaient employées à produire l'ozone, l'expérience étant faite à — 20°.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le dosage de la lithine dans les eaux minérales.*

*Analyse de deux sources de la Côte-d'Or.* Note de M. A. CARNOT, présentée par M. Friedel.

« Dans les eaux minérales, la proportion de lithine est toujours extrêmement faible en comparaison de celle des autres alcalis, et principalement de la soude. Une première opération est donc nécessaire pour concentrer le sel de lithine en éliminant la plus grande partie possible des autres sels. C'est sur le produit de cette concentration que s'effectuera ensuite le dosage de la lithine. J'indiquerai sommairement la marche à suivre.

» On mesure un volume d'eau qui peut varier depuis 1<sup>lit</sup> jusqu'à 10<sup>lit</sup> suivant la teneur présumée en lithine, on le réduit par évaporation et l'on



se débarrasse successivement des carbonates alcalino-terreux et de l'oxyde de fer, de la silice, de l'acide sulfurique, de la magnésie, de la baryte et de la chaux; enfin des sels ammoniacaux, en ayant soin de vérifier par le spectroscope qu'aucun des précipités formés ne retient de lithine. On arrive ainsi à n'avoir en dissolution que les chlorures alcalins seuls ou accompagnés de quelques traces de chlorure de magnésium.

» Cette dissolution, légèrement acidifiée, est évaporée doucement jusqu'à ce que les sels commencent à se déposer; on agite alors constamment avec la spatule de platine, de manière à n'avoir qu'une poudre cristalline fine et facile à laver. On arrête avant siccité et l'on mêle avec de l'alcool à  $\frac{90}{100}$  environ; on triture avec le pilon et on laisse digérer quelque temps, puis on filtre et l'on essore à la trompe. On enlève ainsi une grande partie des chlorures alcalins et on vérifie au spectroscope qu'ils ne renferment pas de lithium. L'alcool est distillé; le résidu salin qu'il laisse est redissous dans un peu d'eau avec deux ou trois gouttes d'acide chlorhydrique, puis évaporé et traité, encore humide, par de l'alcool concentré. On reçoit sur un filtre, on essore et on lave avec l'alcool seul d'abord, puis additionné d'éther qui dissout les dernières parties de chlorure de lithium; on s'assure qu'il n'en reste pas dans le mélange salin après qu'il a été essoré. On distille l'alcool éthéré et l'on n'a plus, avec le chlorure de lithium, qu'une faible proportion des autres chlorures alcalins.

» On applique à ce mélange la méthode de dosage du *lithium*, que j'ai exposée récemment et que je rappelle en peu de mots : on dissout dans 15<sup>cc</sup> ou 20<sup>cc</sup> d'eau, on ajoute un égal volume d'ammoniaque et un peu de fluorure d'ammonium en solution ammoniacale. Après plusieurs heures de repos, on décante sur un très petit filtre (purifié par lavage à l'acide chlorhydrique et à l'acide fluorhydrique). On lave deux fois avec de petits volumes des mêmes réactifs. On mesure le liquide filtré et l'on peut estimer qu'il tient en dissolution 1<sup>mgr</sup> de fluorure de lithium pour 3<sup>cc</sup>, 5, quantité dont on tiendra compte dans le calcul <sup>(1)</sup>.

» On calcine faiblement le précipité, pour chasser l'ammoniaque et le fluorure d'ammonium, et l'on pèse; puis on transforme le fluorure en sulfate, qu'on pèse à son tour dans la même capsule.

» Le poids du sulfate doit être un peu plus que double de celui du

---

(1) Il y a eu erreur à la page 239 : au lieu de 10<sup>cc</sup>, il faut lire 7<sup>cc</sup> de liquide comme correspondant à 2<sup>mgr</sup> de LiFl.

fluorure  $\left(\frac{\text{LiOSO}^3}{\text{LiCl}} = 2,115\right)$ , s'il n'y a pas d'autre métal que le lithium. Il y a là un moyen de contrôle des plus précieux, car les autres métaux alcalins donneraient une proportion très différente :

$$\frac{\text{NaOSO}^3}{\text{NaCl}} = 1,69; \quad \frac{\text{KOSO}^3}{\text{KCl}} = 1,50.$$

» On pourrait même se servir des deux nombres obtenus pour calculer le lithium et le sodium, s'ils étaient seuls.

» Mais il est plus sûr, s'il y a désaccord entre les poids de fluorure et de sulfate, de recommencer la précipitation du fluorure de lithium, sur les sulfates pesés et dissous dans quelques centimètres cubes d'eau.

» Après la séparation des fluorures insolubles, le liquide ammoniacal filtré ne renferme que les métaux alcalins autres que le lithium. On peut les y rechercher par les méthodes connues, après avoir expulsé l'ammoniaque et le fluorure d'ammonium.

» J'ai dit plus haut que, souvent, la solution alcoolique des chlorures renferme une petite quantité de *magnésium*, que l'on n'a pas réussi à éliminer complètement. J'ai dû me préoccuper de la présence de cet élément pour l'exactitude des dosages. Je me suis assuré que le magnésium est intégralement précipité à l'état de fluorure dans les conditions favorables pour le dosage du lithium. Les deux sels sont transformés en sulfates, pesés et dissous dans 40<sup>cc</sup> ou 50<sup>cc</sup> d'eau; on ajoute du sel ammoniac, de l'ammoniaque et du phosphate, afin de précipiter la magnésie, qu'on dose à l'état de pyrophosphate. On calcule le poids correspondant de sulfate de magnésie et on le retranche du poids total des sulfates pour avoir celui du sulfate de lithine.

» Les expériences de contrôle que j'ai faites sur des mélanges de sels de lithine, de magnésie, de soude et de potasse m'ont donné des résultats très satisfaisants.

» Je crois intéressant de présenter, à cette occasion, l'analyse de deux sources minérales du département de la Côte-d'Or, dont la teneur en lithine est exceptionnelle et où la recherche de cet élément a été faite en suivant la méthode précédente.

» I. *Fontaine salée du hameau de Maizières*, vallée de l'Arroux, commune de Magnien, canton d'Arnay-le-Duc, arrondissement de Beaune.

» II. *Source minérale de Santenay*, canton de Nolay, arrondissement de Beaune.



*Composition élémentaire pour 1 litre.*

Source de Maizières. Source de Santenay.

	gr	gr
Acide carbonique libre.....	»	0,1286
» des bicarbonates.....	0,1998	0,1870
» chlorhydrique.....	2,1620	3,4330
» sulfurique.....	0,0312	1,8538
Silice.....	0,0260	0,0345
Protoxyde de fer.....	0,0072	0,0067
Chaux.....	0,3290	0,4648
Magnésie.....	0,0208	0,0576
Soude.....	1,4680	3,7310
Potasse.....	0,1605	0,1233
Lithine.....	0,0240	0,0310
Matières organiques.....	traces	traces
	4,4285	10,0513
Résidu fixe (pris à 180°).....	3,6440	8,9800

*Groupement hypothétique des éléments.*

	gr	gr
Acide carbonique libre.....	»	0,1286
Silice.....	0,0260	0,0345
Bicarbonate de chaux.....	0,3268	0,2926
» de protoxyde de fer.....	0,0144	0,0149
Sulfate de chaux.....	0,0218	0,8525
» de magnésie.....	»	0,1725
» de soude.....	»	2,1962
Chlorure de calcium.....	0,3565	»
» de magnésium.....	0,0494	»
» de sodium.....	2,7710	5,2313
» de potassium.....	0,2540	0,1953
» de lithium.....	0,0690	0,0874
Matières organiques.....	traces	traces
	3,8889	9,2058

CHIMIE INDUSTRIELLE. — *Sur l'obtention économique des chlorures des éléments oxydés, tels que l'aluminium.* Note de M. A. FAURE, présentée par M. Berthelot.

« La méthode classique pour obtenir les chlorures d'aluminium, silicium, et autres éléments nécessitant une haute température, consiste à mé-

langer les oxydes de ces éléments avec du charbon et à les soumettre à l'action du chlore libre à une haute température, dans un tube ou récipient qui les protège contre les flammes du foyer.

» Le but que je me suis proposé d'atteindre est de supprimer la majeure partie des désavantages inhérents à ce système, lesquels désavantages résident dans le coût de l'usure des récipients, la grande quantité de combustible nécessaire pour chauffer à blanc les matières contenues dans ces récipients, la lenteur des opérations, le coût du chlore, ainsi que les opérations de mélange des matières et du charbon et d'huile.

» Les importantes données thermochimiques qui ont été publiées dans ces dernières années par M. Berthelot et autres savants font clairement pressentir que le chlore peut être remplacé par l'acide chlorhydrique, qui est bien moins coûteux.

» J'ai résolu de chauffer les matières directement, sans les mélanger de charbon qui serait brûlé, et en opérant en masse, et de les traiter sub-séquemment par le gaz chlorhydrique mélangé d'un hydrocarbure convenable et peu coûteux.

» Tous les hydrocarbures sont décomposés avec dépôt de charbon à la température mise en jeu; ceci serait fatal au procédé, car un dépôt superficiel et floconneux de charbon ne formerait pas le mélange intime nécessaire et obstruerait les pores de la matière. Mais le mélange à proportion convenable de naphthaline et de gaz chlorhydrique devient, au rouge, un composé gazeux indécomposable par la chaleur seule à la température produite par un fourneau à vent alimenté au charbon de cornue à gaz. Ce composé se dégage des appareils sous forme d'une fumée épaisse blanche, ne donnant rien à la condensation vers 100°C. Cette vapeur attaque au rouge blanc tous les corps oxydés en question.

» J'ai disposé un fourneau de grande dimension de manière à chauffer une masse de matière, épaisse de 0<sup>m</sup>,50, ayant plusieurs mètres carrés de surface.

» Les flammes d'un four à gaz, muni de récupérateur de chaleur, passent par filtration descendant à travers la matière (bauxite, par exemple). Quand on a atteint la température voulue, on ferme les ouvertures d'admission des gaz de chauffe et l'on fait passer le courant gazeux chlorhydrique en sens inverse. Le maximum d'effet est obtenu, les gaz sont entièrement utilisés sans qu'on ait à craindre leur action sur les briques du fourneau.

» Ce procédé permet d'obtenir le chlorure d'aluminium en très grande quantité et à peu de frais. »



CHIMIE. — *Sur un procédé de dosage et de séparation du zinc.*

Note de M. J. RIBAN, présentée par M. Berthelot.

« Le dosage rigoureux du zinc par voie humide présente, on le sait, de grandes difficultés. La précipitation à l'aide du sulfhydrate d'ammoniaque exige un repos de douze à vingt-quatre heures, la filtration est d'une lenteur désespérante et l'on est obligé de surcharger la liqueur et les eaux de lavage de sels ammoniacaux pour éviter le passage du précipité à travers le filtre.

» D'autre part, si l'on effectue la précipitation par l'hydrogène sulfuré en liqueur acétique, le sulfure obtenu offre des inconvénients analogues, quoique à un degré moindre; il est encore gélatineux. La précipitation du zinc par le carbonate de soude est souvent incomplète et le précipité, toujours floconneux, entraîne des quantités fort notables d'alcali, que les lavages ne réussissent pas à éliminer complètement; en outre, ce mode de dosage ne saurait être appliqué en présence des alcalino-terreux, et il ne permet pas la séparation du zinc d'avec les alcalis.

» J'ai pensé qu'en changeant la nature du sel à précipiter, et par suite celle du milieu où le précipité prendra naissance, on arriverait à obtenir un sulfure dans un état d'agrégation favorable au dosage. Les nombreux exemples que l'on rencontre en analyse de l'influence des milieux sur l'état des corps qui s'y forment justifiaient cette hypothèse. Après diverses tentatives infructueuses, je suis arrivé au procédé que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie. Il remédie aux inconvénients précités; à cause de sa rapidité et de son exactitude, il me paraît devoir être substitué dans un grand nombre de cas aux moyens employés jusqu'à ce jour. Il consiste à transformer le sel de zinc en hyposulfate soluble par une addition convenable d'un hyposulfate alcalin ou terreux, et à traiter à froid par l'hydrogène sulfuré; dans ces conditions, il se forme un sulfure de zinc pur, amorphe, tellement dense qu'il se rassemble bientôt au fond du vase et que la liqueur surnageante reste souvent limpide malgré le mouvement produit par le courant gazeux. A mesure que le précipité se produit, de l'acide hyposulfurique (dithionique)  $S^2O^6H^2$  devient libre, mais celui-ci a un pouvoir dissolvant très faible pour le sulfure de zinc et nul en liqueur étendue; de telle sorte qu'à partir d'un certain degré de dilution, que nous déterminerons tout à l'heure, le dosage devient très rigoureux, tout en restant rapide. Le précipité se laisse séparer complètement du liquide surnageant par simple décantation : il est dès lors très facile à laver par

décantation et filtration combinées. On peut employer indifféremment pour ce dosage l'hyposulfate de soude ou de baryte de Gay-Lussac et Welter, mais je préfère le premier; ces deux sels sont, comme l'on sait, faciles à préparer : on les trouve d'ailleurs aujourd'hui dans le commerce des produits chimiques.

» Voici comment on doit opérer pour doser le zinc par le procédé que je viens d'indiquer : la liqueur contenant le sel de zinc est saturée par le carbonate de soude jusqu'à apparition d'un précipité persistant, que l'on redissout par quelques gouttes d'acide chlorhydrique étendu. A cette dissolution, légèrement acide, on ajoute alors un excès d'hyposulfate de soude ou de baryte dissous plus que suffisant pour faire la double décomposition avec le sel de zinc et l'acide libre; on n'a pas à redouter un large excès d'hyposulfate. On étend d'eau la liqueur, de telle sorte qu'elle ne renferme au plus que 0<sup>gr</sup>,1 de zinc par 100<sup>cc</sup>, puis on y fait passer, à froid, un courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité de sulfure, d'un beau blanc et très lourd, se rassemble promptement. Après quelques instants de repos, on décante le liquide limpide sur le filtre; cette décantation se fait nettement. On verse sur le précipité de l'eau bouillante additionnée de solution d'hydrogène sulfuré; le précipité, mis en suspension, se dépose presque aussitôt. Après deux ou trois lavages par décantation et filtration, on termine sur le filtre, toujours avec de l'eau chaude additionnée d'hydrogène sulfuré. On dessèche à 100°, on sépare aussi complètement que possible le précipité du filtre, ce qui se fait aisément, car il est pulvérulent; on incinère dans un creuset de porcelaine, après avoir humecté le papier de nitrate d'ammoniaque; enfin, on ajoute aux cendres le sulfure de zinc et du soufre et l'on calcine dans un courant d'hydrogène, suivant le procédé bien connu de Rose. On peut également griller le sulfure pour le changer en oxyde.

» Citons quelques exemples qui montrent à la fois la nécessité d'opérer en liqueur convenablement étendue et l'exactitude du procédé, quand on se place dans les conditions voulues.

Zinc contenu dans la solution.	Volume de la solution.	Zinc trouvé.	Différence.
<sup>gr</sup>	<sup>cc</sup>	<sup>gr</sup>	<sup>gr</sup>
0,2299.....	90	0,2279	—0,0020
0,2378.....	90	0,2357	—0,0021
0,2206.....	128	0,2196	—0,0010
0,2321.....	136	0,2316	—0,0005
0,2415.....	236	0,2413	—0,0002
0,2309.....	240	0,2308	—0,0001
0,2404.....	243	0,2404	0,0000
0,2548.....	270	0,2543	—0,0005



» Il ressort de ces analyses que, lorsqu'on effectue la précipitation en solution relativement concentrée, de petites quantités de zinc peuvent rester en dissolution dans l'acide hyposulfurique devenu libre; mais si l'on opère en liqueurs diluées, ne contenant environ que 0<sup>gr</sup>,1 de zinc par 100<sup>cc</sup>, comme je l'ai dit plus haut, le dosage est d'une exactitude et d'une rapidité que l'on ne retrouve dans aucun des procédés indiqués pour le dosage de ce métal.

» Cette méthode permet, en outre, de séparer le zinc des métaux alcalino-terreux et des métaux alcalins; pour ces derniers, on substituera nécessairement l'hyposulfate de baryte à celui de soude.

» Enfin, comme le fer, le manganèse, etc., ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré en présence des hyposulfates, on pourra doser ainsi le zinc et le séparer de ces métaux sans élimination préalable du fer. Mais cette étude, que je poursuis, fera l'objet d'une Communication ultérieure. »

THERMOCHIMIE. — *Sur le glycol-alcoolate de soude.* Note  
de M. DE FORCRAND, présentée par M. Berthelot.

« Dans son Mémoire classique sur le glycol, Wurtz (1) annonçait, en 1859, que ce corps s'unit au sodium pour donner deux alcoolates  $C^4H^5NaO^4$  et  $C^4H^4Na^2O^4$ . D'après Wurtz, le premier de ces corps s'obtient en dissolvant le sodium dans le glycol (23<sup>gr</sup> pour 62<sup>gr</sup>) à 100°; le second, en faisant réagir à 190° un second équivalent de sodium sur le premier.

» Ces faits sont tellement conformes à la théorie des alcools polyatomiques qu'ils sont depuis longtemps enseignés et considérés comme une vérification de la double fonction alcoolique du glycol. Cependant, en reprenant l'étude de ces corps, j'ai rencontré des difficultés inattendues.

» Le glycol que j'ai employé bout à 196°-198° sous la pression de 760<sup>mm</sup>. Son amalgame a donné :

	Calculé.	Trouvé.
C.....	38,71	38,29
H.....	9,67	9,38

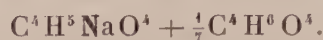
» On constate immédiatement que 23<sup>gr</sup> de sodium ne peuvent se dis-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. LV, p. 412.

soudre complètement dans 62<sup>gr</sup> du glycol, même en laissant la liqueur s'échauffer, et maintenant ensuite le produit pendant plusieurs heures vers 200° dans un courant d'hydrogène sec.

» Dans ces conditions, on obtient une masse translucide, boursouflée, déliquescence, qui contient 24,79 pour 100 du sodium, au lieu de 27,38 qu'exigerait la formule  $C^4H^5NaO^4$ . Sa composition correspond à



On retrouve  $\frac{1}{7}$  du sodium inaltéré, à l'état de globules, dans la masse. Il est impossible, d'ailleurs, de chauffer ce produit avec du sodium à une température plus élevée, qui altère tous ces composés. On ne peut pas non plus chasser l'excès du glycol à 200°, car il n'est pas simplement mélangé, mais combiné avec le glycol-alcoolate monosodique.

» Je n'ai pas mieux réussi à préparer ce corps en précipitant à froid une dissolution alcoolique d'éthylate de soude par le glycol, parce que le composé  $C^4H^5NaO^4$  est très soluble dans l'alcool éthylique et ses homologues.

» Je me suis arrêté au procédé suivant :

» On fait une dissolution concentrée d'éthylate de soude avec 23<sup>gr</sup> de sodium et 230<sup>gr</sup> (5<sup>eq</sup>) d'alcool éthylique absolu. Une partie de l'alcool étant chassée pendant cette première opération, on obtient, après refroidissement, au fond du ballon, une masse cristallisée et sèche. C'est le composé  $C^4H^5NaO^2$ ,  $3C^4H^6O^2$  déjà connu.

» Lorsque ce produit est froid, on y ajoute 62<sup>gr</sup> du glycol (1<sup>eq</sup>). La matière se dissout en s'échauffant un peu. Enfin le produit est chauffé au bain d'huile, dans un courant d'hydrogène pur et sec, à 105-110°. Il abandonne 4<sup>eq</sup> d'alcool, s'épaissit et se dessèche peu à peu. Lorsqu'il devient tout à fait sec et blanc, l'alcool éthylique cesse de se dégager, et le poids du ballon ne diminue plus. L'expérience doit être prolongée pendant sept à huit heures.

» On obtient ainsi du glycol-alcoolate monosodique très sensiblement pur.

» Analyse :

	Calculé pour		Trouvé.
	$C^4H^5NaO^4$ .	$C^4H^5NaO^4 + \frac{1}{31}C^4H^6O^4$ .	
Na .....	27,38	26,74	26,70
C .....	28,57	28,80	28,68
H .....	5,95	6,00	5,97



» Le très faible excès de glycol trouvé dans ce produit s'explique par la difficulté de peser très exactement le sodium. Il ne peut évidemment en modifier les propriétés.

» Le glycol-alcoolate monosodique est inaltérable dans l'air sec, très soluble dans l'eau et très déliquescent à l'eau humide.

» Sa dissolution dans l'eau ( $1^{\text{eq}} = 84^{\text{gr}}$  dans  $4^{\text{lit}}$ ) a donné, vers  $20^{\circ}$ ,

$$+ 6^{\text{Cal}}, 01.$$

» D'autre part, le glycol dissous dans l'eau a fourni, à la même température,  $+ 1^{\text{Cal}}, 65$ , pour  $1^{\text{eq}}$  dans  $2^{\text{lit}}$ , nombre très voisin de celui qu'a obtenu M. Louguinine ( $+ 1^{\text{Cal}}, 70$ ).

» Cette dissolution du glycol, ajoutée à un volume égal de soude, a donné

$$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4 (1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) + \text{NaO} (1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}) \dots\dots + 0^{\text{Cal}}, 91$$

» Enfin, comme contrôle, j'ai ajouté à la dissolution du glycol-alcoolate monosodique, immédiatement,  $1^{\text{eq}}$  d'acide sulfurique ( $1^{\text{eq}} = 2^{\text{lit}}$ ), ce qui a donné  $+ 14^{\text{Cal}}, 68$  et rendu la liqueur neutre. En ajoutant à  $+ 14,68$  le nombre  $+ 0,91$ , on trouve  $+ 15^{\text{Cal}}, 59$ , nombre très voisin de  $+ 15^{\text{Cal}}, 85$  (chaleur de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique). On déduit des données précédentes :

$$\begin{array}{lcl} \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4 \text{ liq.} + \text{NaO sol.} = \text{C}^4\text{H}^5\text{NaO}^4 \text{ sol.} + \text{HO sol.} \dots\dots & + 24,77 & \text{Cal} \\ \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4 \text{ liq.} + \text{NaHO}^2 \text{ sol.} = \text{C}^4\text{H}^5\text{NaO}^4 \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O}^2 \text{ sol.} \dots\dots & + 7,76 & \\ \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4 \text{ liq.} + \text{NaO sol.} = \text{C}^4\text{H}^5\text{NaO}^4 \text{ sol.} + \text{H gaz.} \dots\dots & + 39,65 & \end{array}$$

» Rapprochons ces résultats de ceux que fournissent les autres alcools :

» Si, dans les trois réactions précédentes, on remplace le glycol par  $\text{H}^2\text{O}^2$ ,  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ ,  $\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6$ , tous à l'état liquide, on trouve :

	$\text{Cal}$	$\text{Cal}$	$\text{Cal}$
Pour $\text{H}^2\text{O}^2$ .....	$+ 18,43$	$+ 1,43$	$+ 33,30$
$\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ .....	$+ 18,32$	$+ 1,32$	$+ 33,19$
$\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4$ .....	$+ 24,77$	$+ 7,76$	$+ 39,65$
$\text{C}^6\text{H}^8\text{O}^6$ .....	$+ 29,02$	$+ 12,02$	$+ 43,89$

» La chaleur dégagée par le glycol est donc constamment intermédiaire entre celle que donnent les alcools mono-atomiques et tri-atomiques.

» Le composé que je viens de décrire se combine soit avec un excès de glycol, soit avec les alcools mono-atomiques, pour former des composés très bien cristallisés que j'étudie actuellement. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un éther dibenzoïque dérivé de la mannite.*

Note de M. **J. MEUNIER**, présentée par M. Troost.

« I. J'ai cherché à appliquer, dans de nouvelles conditions, la méthode de déshydratation de la mannite, au moyen de l'acide chlorhydrique et du chlorure de zinc, que j'ai fait récemment connaître (*Comptes rendus*, t. CVI, p. 1425 et 1732).

» Quand on veut obtenir par cette méthode des combinaisons aldéhydiques, il faut éviter d'employer une trop forte proportion de chlorure de zinc, sans quoi le composé qui tend à se former se détruit au moment même de sa formation. Il n'en est plus ainsi quand on veut obtenir des combinaisons avec des chlorures d'acide, le chlorure de benzoyle par exemple. Ce corps, versé dans une liqueur préparée comme je l'ai indiqué et contenant encore beaucoup d'alcool non transformé en chlorure d'éthyle, se mélange à la liqueur qui s'échauffe, et il y a alors dégagement d'acide chlorhydrique et formation de benzoate d'éthyle. On lave le produit avec une lessive alcaline, puis avec de l'eau, pour le débarrasser de l'acide chlorhydrique et des composés zinciques qu'il contient, et l'on a ainsi du benzoate d'éthyle qui, distillé ou abandonné à l'évaporation spontanée, laisse déposer de jolis cristaux transparents. Ces cristaux appartiennent au système clinorhombique ou au système anorthique, et leurs facettes inégalement développées leur donnent souvent l'aspect de tétraèdres irréguliers. Ils sont assez solubles dans l'alcool à l'ébullition, beaucoup moins à la température ordinaire, et la substance se dépose de la solution chaude, après quelques minutes de refroidissement, sous la forme de prismes allongés, fusibles à 132°. Ce corps est également soluble dans le chloroforme, l'acide acétique cristallisable, l'acide sulfurique concentré, l'éther, la benzine, etc. L'eau bouillante en dissout une trace, assez pour devenir trouble par refroidissement. Il ne contient pas de chlore.

» II. La présence du benzoate d'éthyle rend cette préparation un peu longue; il est préférable d'en éviter, autant qu'il est possible, la formation, et pour cela de n'employer que peu d'alcool absolu et une forte proportion de chlorure de zinc, de manière à transformer la plus grande partie de l'alcool en chlorure d'éthyle, que l'on fait dégager en chauffant légèrement la liqueur. Après le départ du chlorure d'éthyle, cette liqueur peut absorber de nouveau de l'acide chlorhydrique, qui produit du chlorure d'éthyle que l'on fait dégager pour la seconde fois, et ainsi à sept ou huit reprises.

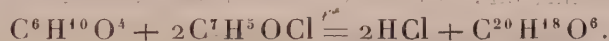


» Le liquide qui résulte de cette opération est très visqueux et le chlorure de benzoyle ne s'y mélange pas immédiatement; mais, à la surface de contact, il y a échauffement et dégagement d'acide chlorhydrique et toute la masse entre bientôt en réaction. Quand le dégagement semble se ralentir, on chauffe au bain-marie et l'on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il soit complet. On lave ensuite le produit à la potasse et à l'eau, et l'on chasse la faible quantité d'éther benzoïque qu'il contient en évaporant au bain-marie. On reprend la masse refroidie par un peu d'alcool, qui dissout les produits gommeux et laisse un résidu solide que l'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant, comme il a été dit plus haut. Ce traitement à l'alcool ne réussit pas toujours bien : cela tient peut-être à la présence de composés du zinc; on traite de nouveau le produit visqueux par une lessive concentrée de potasse et, celle-ci éliminée, on reprend par l'éther ou par l'alcool pour obtenir les cristaux qui viennent d'être décrits.

» III. L'analyse élémentaire m'a montré que ces cristaux constituent un *ether dibenzoïque* correspondant au *mannide*  $C^6H^{10}O^4$ .

» On sait que M. Berthelot (1) a combiné la mannite avec les acides acétique, butyrique, stéarique, benzoïque, etc., à des températures comprises entre 200° et 250°, et qu'il a obtenu ainsi, non pas des éthers de la mannite, mais des éthers de la mannitane, ce qui l'a conduit à penser que la mannitane joue le rôle d'alcool.

Si le *mannide* (2), qui est le deuxième anhydride de la mannite, joue aussi le rôle d'alcool, on pourrait penser qu'il s'éthérifie par le chlorure de benzoyle, dans les circonstances que je viens de décrire, comme l'indiquerait l'équation suivante :



La formule  $C^{20}H^{18}O^6$  exige

C = 67,80 pour 100 et H = 5,08 pour 100;

or, j'ai trouvé dans mes combustions successives :

	I.	II.	III.	IV.
C.....	66,90	66,55	66,94	66,72
H.....	5,59	5,20	4,81	6,03

» La matière analysée était pure, car non seulement elle était parfaitement cristallisée, mais son point de fusion n'a pas varié après de nouvelles cristallisations.

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. L, p. 334.

(2) M. Fauconnier a obtenu directement plusieurs éthers du mannidé (*Comptes rendus*, t. XCV, p. 991).

» Je crois donc, d'après ces résultats, que cet éther contient une plus grande quantité d'hydrogène que la formule précédente ne l'indique, *et je suis conduit à lui attribuer la formule*  $C^{20}H^{22}O^6$ , dans laquelle

$$C = 67,03 \text{ pour } 100 \quad \text{et} \quad H = 6,14 \text{ pour } 100.$$

» On conçoit, d'autre part, qu'un éther dérivé d'un anhydride ne peut être stable que s'il fixe, en se formant, de l'hydrogène en même temps que les éléments de l'acide générateur; autrement, ce serait un composé incomplet, et il présenterait l'instabilité commune à de tels composés.

» IV. L'acide sulfurique concentré ou étendu ne décompose pas l'éther dibenzoïque; l'acide concentré le dissout sans le noircir et on peut le précipiter de cette solution, par addition d'eau, en fines aiguilles fondant, comme avant l'opération, à  $132^{\circ}$ .

» La potasse aqueuse ne l'attaque pas, mais il n'en est pas ainsi de la potasse alcoolique à l'ébullition; celle-ci le décompose, et quand, après avoir neutralisé l'alcali et distillé l'alcool, on reprend par l'eau, on obtient une solution aqueuse précipitable par l'acide chlorhydrique. Le précipité blanc est formé d'acide benzoïque et probablement aussi d'une autre substance, car il a fondu à  $123^{\circ}$ - $124^{\circ}$ , au lieu de  $119^{\circ}$ - $120^{\circ}$ .

» La dissolution aqueuse provenant de la filtration du précipité d'acide benzoïque, évaporée au bain-marie, a laissé un résidu composé surtout de chlorure de sodium; en reprenant ce résidu par l'alcool bouillant, je n'ai pas obtenu une quantité appréciable de mannite. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la toxicité comparée de l'ouabaïne et de la strophantine.* Note de M. E. GLEY, présentée par M. Richet.

« L'ouabaïne et la strophantine présentent une composition élémentaire très voisine, ayant respectivement pour formules  $C^{30}H^{46}O^{12}$  et  $C^{31}H^{48}O^{12}$ , comme nous l'ont appris les recherches récentes de M. Arnaud; d'après ces mêmes recherches, leurs propriétés chimiques générales sont analogues (<sup>1</sup>). Aussi n'était-il sans doute pas sans intérêt d'étudier comparativement, au point de vue physiologique, ces deux substances, chimiquement pures, parfaitement définies par M. Arnaud.

» Or, l'action physiologique de ces deux corps est très analogue, ainsi

---

(<sup>1</sup>) Voir deux Notes de M. Arnaud dans les *Comptes rendus*, séances des 3 avril et 16 juillet 1888.



que me l'ont montré, d'une part, les recherches que j'ai entreprises sur l'action de l'ouabaïne, avec M. P. Rondeau <sup>(1)</sup>, et qui seront bientôt terminées; d'autre part, celles que j'ai déjà faites sur l'action du Strophantus <sup>(2)</sup> et une étude détaillée de l'action de la strophantine, en commun avec M. le professeur G. Sée, achevée depuis plusieurs mois déjà et qui sera prochainement publiée. Essentiellement, les deux substances agissent sur le système nerveux bulbo-médullaire, comme le prouvent les troubles respiratoires et les vomissements, et sur l'appareil cardio-vasculaire, dont elles exagèrent d'abord (accélération et augmentation d'amplitude des contractions cardiaques et vaso-constriction généralisée), puis dont elles suppriment le fonctionnement (arrêt du cœur). Mais, sans entrer dans l'exposé analytique de ces effets, je ne veux considérer ici, pour le moment, que la toxicité comparée des deux corps en question. C'est à M. Arnaud que je dois d'avoir eu à ma disposition les produits nécessaires pour les expériences que je vais relater.

» Un des effets les plus caractéristiques de l'ouabaïne et de la strophantine consiste dans l'action de ces substances sur le cœur de la grenouille, qui est absolument la même : cette action, arrêt rapide du cœur en systole, est même tellement spéciale et si puissante qu'il faudrait sans doute des doses infinitésimales pour qu'elle ne se produisît plus. Après une injection sous-cutanée de  $\frac{1}{40}$  de milligramme d'ouabaïne cristallisée, le cœur s'arrête en six minutes; sous l'influence de la même dose de strophantine cristallisée, il met environ douze minutes pour s'arrêter; après l'injection de  $\frac{1}{80}$  de milligramme d'ouabaïne, j'ai encore vu cet arrêt en systole survenir en huit ou neuf minutes; ce qui prouve que cette dose est d'ailleurs trop forte encore, c'est que, si l'on donne une dose quadruple,  $\frac{1}{20}$  de milligramme, le cœur ne s'arrête guère plus rapidement. Quand le bulbe et la moelle ont été préalablement détruits, la mort du cœur survient dans les mêmes conditions, retardée cependant de quelques minutes, sous l'influence de l'une ou l'autre substance.

» Les expériences sur les animaux supérieurs (cobayes, lapins et chiens) fournissent des renseignements plus circonstanciés. D'une façon

---

(<sup>1</sup>) E. GLEY et P. RONDEAU : *Sur l'action physiologique de l'ouabaïne* (Comptes rendus de la Société de Biologie, séance du 5 mai 1888, p. 421).

(<sup>2</sup>) E. GLEY et L. LAPICQUE : *Recherches sur l'action physiologique du Strophantus* (Comptes rendus de la Société de Biologie, séance du 2 juillet 1887, p. 421).

générale, la dose toxique limite d'ouabaïne, pour le cobaye (injection sous-cutanée faite toujours dans les muscles de la cuisse droite), est, en prenant des chiffres ronds, de  $\frac{1}{10}$  de milligramme par kilogramme d'animal ( $\frac{1}{20}$  pour un cobaye de 500<sup>gr</sup>), la mort arrivant au bout de vingt-cinq minutes environ; tandis que cette dose pour la strophantine s'élève à  $\frac{4}{10}$  de milligramme, la mort survenant en cinquante minutes à peu près. Ces chiffres résultent de quinze expériences. Je dois cependant signaler ce fait, à savoir que, dans une expérience sur un animal pesant 375<sup>gr</sup>, la mort a eu lieu avec  $\frac{4}{10}$  de milligramme d'ouabaïne en 1<sup>h</sup>13<sup>m</sup>; mais un autre cobaye, du poids de 425<sup>gr</sup>, a résisté à la même dose de  $\frac{1}{10}$  de milligramme. Ce chiffre, que je prends comme plus exact, c'est-à-dire pour l'ouabaïne  $\frac{1}{10}$  de milligramme et, pour la strophantine,  $\frac{4}{10}$  de milligramme, représente la dose qu'on pourrait appeler dose toxique suffisante. Mais n'y a-t-il pas une autre dose toxique, qu'on pourrait considérer comme la dose toxique la plus efficace? C'est la dose qui détermine la mort dans le minimum de temps. Pour l'ouabaïne, cette dose, amenant la mort en vingt minutes environ ou un peu moins, serait à peu près de  $\frac{2}{10}$  de milligramme par kilogramme d'animal. Que si l'on dépasse de beaucoup cette dose la plus efficace, la mort ne survient pas plus rapidement, même si l'on injecte 0<sup>gr</sup>, 001 et 0<sup>gr</sup>, 005; dès que l'élément anatomique sur lequel agit le poison est imprégné, il n'importe pas, ce semble, qu'il reçoive un excès de ce poison, cet excès reste inutile. Il est résulté aussi de ces expériences sur les cobayes que le degré de dilution n'exerce pas d'influence sensible sur la toxicité, dans les limites, du moins, dans lesquelles j'ai expérimenté, avec des solutions variant entre  $\frac{1}{4}$  de centimètre cube et 2<sup>cc</sup> d'eau. La cause la plus importante de variation, pour la toxicité de ces deux substances, comme pour celle de beaucoup d'autres corps, ainsi qu'on le sait, c'est le facteur physiologique proprement dit, c'est le degré de résistance organique, dépendante de causes multiples et diverse suivant les individus.

» Pour le chien, les doses sont dans un semblable rapport, la dose toxique-limite (injection sous-cutanée dans les muscles de la cuisse) ayant été trouvée, pour l'ouabaïne, dans plusieurs expériences, de  $\frac{1}{10}$  de milligramme par kilogramme d'animal, la mort se produisant à cette dose en vingt ou vingt-cinq minutes; et, pour la strophantine, dans plusieurs expériences également, de  $\frac{3}{10}$  de milligramme, la mort arrivant au bout d'une heure. Dans les deux cas, les premiers accidents se montrent entre cinq et quinze minutes après l'injection. On remarquera la concordance de ces



chiffres avec ceux qui représentent le pouvoir toxique de ces deux substances sur le cobaye.

» J'ai eu également recours, dans cette étude de toxicologie comparative, à la méthode des injections intra-veineuses, supérieure à divers points de vue, on sait pour quelles raisons diverses, et, par exemple, pour la constance des résultats, à la méthode des injections sous-cutanées. C'est sur des lapins que j'ai fait ces essais, injectant par une veine de l'oreille une solution à  $\frac{1}{20}$  de milligramme par centimètre cube d'eau. Dans ces conditions, la toxicité de l'ouabaïne a été trouvée égale environ à  $\frac{3}{20}$  de milligramme par kilogramme d'animal, et celle de la strophantine à  $\frac{5}{20}$  de milligramme. Comme on le voit, le lapin résiste un peu mieux à l'action de ces deux substances que le chien et le cobaye.

» Introduits par la voie stomacale, ces deux corps sont naturellement beaucoup moins toxiques. Un jeune chien de 3<sup>kg</sup>, 280, auquel j'ai fait absorber 0<sup>gr</sup>, 008 d'ouabaïne dans 30<sup>cc</sup> d'eau, a présenté tous les accidents que détermine cette substance, mais a survécu; de même, un jeune chien de 2<sup>kg</sup>, 750 a survécu, après l'absorption d'une dose de 0<sup>gr</sup>, 10 de strophantine dans 30<sup>cc</sup> d'eau et après des accidents très graves. De là il résulte évidemment qu'en augmentant la dose on déterminerait la mort.

» Ainsi, pour le lapin, la toxicité de l'ouabaïne est presque le double de celle de la strophantine; pour le chien, elle est le triple et, pour le cobaye, elle est le quadruple. De plus, la strophantine agit toujours moins rapidement. Pour la grenouille, mais à en juger seulement par la rapidité de l'action sur le cœur, la toxicité de l'ouabaïne est le double. »

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Influence des excitations simples et épileptogènes du cerveau sur l'appareil circulatoire.* Note de M. **CH.-A. FRANÇOIS-FRANCK**, présentée par M. Bouchard.

« La divergence des opinions émises sur le sens des effets produits sur le cœur et les vaisseaux par les excitations du cerveau nous a paru résulter de ce fait que presque toutes les expériences ont été pratiquées sur des animaux immobilisés par le curare et mis en état d'*épilepsie interne*, à l'insu des expérimentateurs. Vulpian seul a attribué à leur véritable cause les troubles circulatoires observés dans ces conditions; nous avons développé la même idée dans nos Cours de 1884; mais, nos conclusions sur la nature des modifications circulatoires différant notablement de celles de Vulpian,

nous avons tenu à les contrôler à nouveau. Ce sont ces résultats que nous résumons ici.

§ 1. — *Troubles cardiaques accompagnant les convulsions.*

» Dans le cours d'un accès *complet, successivement tonique et clonique*, le cœur se ralentit pendant la phase tonique et s'accélère dès que les secousses commencent à se dissocier; l'accélération s'atténue à mesure que

Fig. 1.

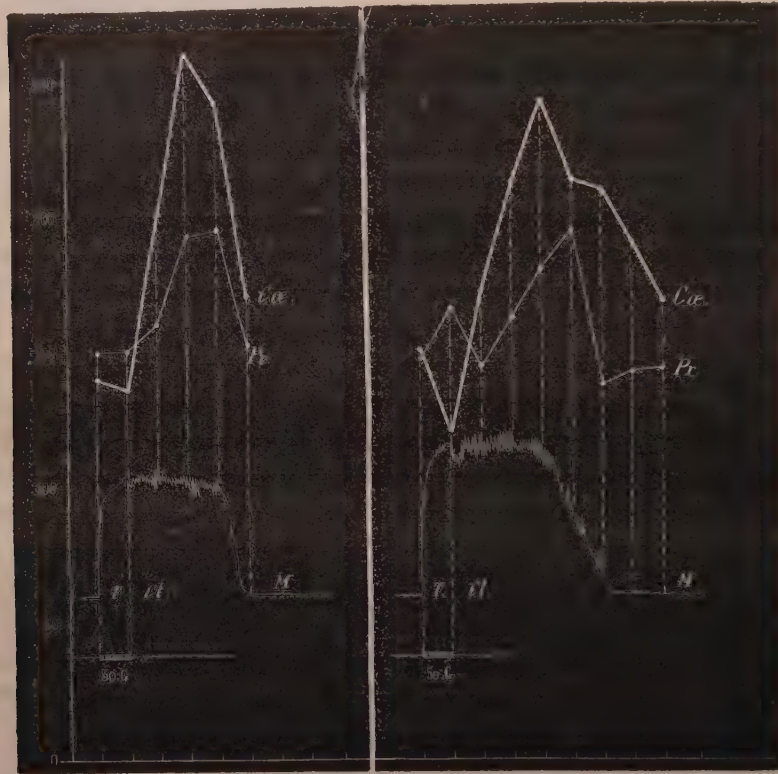


Diagramme représentant les rapports des variations de la fréquence du cœur (*Cæ*), de la pression artérielle (*Pr*) avec les deux phases tonique (*T*) et clonique (*Cl*) dans deux accès épileptiques complets (*M*) provoqués par l'excitation électrique du cerveau (50 G).

Le nombre des battements du cœur et la valeur de la pression en millimètres Hg se comptent d'après l'ordonnée; le temps est évalué de 3 en 3 secondes sur l'abscisse O.

les secousses s'espacent davantage, mais elle persiste le plus souvent à un degré très notable après la fin de l'attaque (*fig. 1*).

» Dans les accès *incomplets, exclusivement cloniques*, généralisés ou inté-



ressant une grande partie du corps, le cœur subit exactement les mêmes modifications que dans la phase clonique des accès complets.

» Les accès *anomaux*, caractérisés par l'*intercalation d'une période tonique entre deux phases cloniques*, permettent de vérifier notre formule que le ralentissement du cœur est lié à la phase tonique et l'accélération à la phase clonique : on voit, en effet, dans ces accès, une période de ralentissement s'intercaler entre deux périodes d'accélération, l'une initiale, l'autre terminale.

§ 2. — *Troubles cardiaques des accès épileptiques masqués par la curarisation (accès organiques, épilepsie interne).*

» Des expériences nombreuses ont établi la justesse de notre hypothèse que la plupart des troubles cardiaques produits par les excitations du cerveau, chez les animaux curarisés, sont d'ordre épileptique.

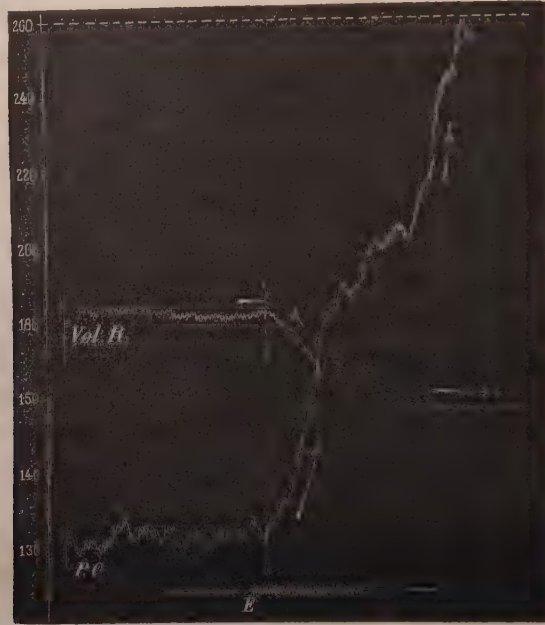
» En agissant sur des sujets dont un membre avait été conservé comme *témoin d'attaque* et préservé de la curarisation par la compression de ses artères ou par une circulation artificielle de sérum normal, ou bien en opérant sur des animaux curarisés à la limite, nous avons vu le cœur se ralentir d'abord pour s'accélérer ensuite si l'accès, artificiellement circonscrit, était successivement tonique et clonique; nous n'avons observé que l'accélération cardiaque si l'accès était exclusivement clonique. Quand l'animal est complètement curarisé et ne peut présenter aucune manifestation convulsive de l'épilepsie provoquée, les mêmes troubles circulatoires se retrouvent, exprimant à eux seuls l'état épileptique et variant suivant la forme qu'aurait eue l'attaque convulsive si elle eût pu se produire.

§ 3. — *Troubles vasculaires de l'épilepsie provoquée, avec ou sans convulsions locales externes.*

» La pression artérielle tend toujours à s'élever dans les accès épileptiques, tant par l'effet mécanique des convulsions que par l'influence des troubles respiratoires; mais la cause principale de cette élévation tient au spasme énergique des vaisseaux par action vaso-constrictive d'origine centrale. On démontre cet effet vaso-moteur indépendant par un grand nombre de procédés (section des pneumogastriques, atropine, coexistence de l'élévation de pression avec les ralentissements modérés du cœur, curarisation complète, etc.); mais le résultat suivant est le plus significatif : quand un organe vasculaire, comme le rein ou la patte d'un animal, di-

minue de volume et se rétracte au point de ne plus admettre le sang artériel dans son tissu, tandis que, d'autre part, la pression artérielle s'élève, on peut affirmer la provenance vaso-motrice de l'augmentation de la pres-

Fig. 2.



*Démonstration de l'action vaso-motrice du cerveau.*

Opposition (croisement) des courbes de la pression artérielle (*P. C.*) et du volume du rein (*Vol. R.*) sous l'influence des excitations corticales *E*, chez un animal immobilisé par le curare et dont le cœur est soustrait aux influences nerveuses centrales par l'atropine.

La pression artérielle s'élève rapidement très haut (de 130<sup>mm</sup> à 260<sup>mm</sup> Hg), tandis que le rein se resserre énergiquement et n'admet plus de sang dans son tissu.

sion; l'opposition de sens et le *croisement* des courbes manométrique et volumétrique sont obtenus dans ces conditions, ainsi que le montre la *fig. 2* ci-jointe.

§ 4. — *Effets circulatoires d'origine corticale, indépendants de l'état épileptique.*

» Malgré les réserves qui précèdent, nous n'hésitons pas à admettre que les excitations modérées, non épileptogènes du cerveau, produisent des modifications circulatoires simples, consistant, non point, comme on l'a dit, en réactions irrégulières et inconstantes, mais en réactions vasoconstrictives, d'une part, et en réactions soit cardio-modératrices, soit

cardio-accélératrices, suivant l'intensité des excitations et le degré de l'excitabilité cérébro-médullaire. Les unes et les autres survivent à l'excitation et s'atténuent graduellement; elles ne se produisent que quand la zone dite *motrice* est intéressée dans l'excitation, ce qui n'implique nullement, à notre avis, qu'on doive admettre des centres corticaux cardiaques modérateurs et accélérateurs, vaso-constricteurs ou autres : la surface excitable se comporte comme une surface sensible et joue le rôle de point de départ, non d'organe producteur des réactions circulatoires. »

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Traitement efficace du Black Rot.*

Note de M. **PRILLIEUX**, présentée par M. Duchartre.

« La maladie des Vignes, désignée en Amérique sous le nom de *Black Rot*, s'est malheureusement installée dans notre pays et y fait des progrès incessants. Ne l'ayant découverte d'abord que dans un espace très resserré de la haute vallée de l'Hérault, on a pendant deux ans espéré qu'elle demeurerait renfermée dans des limites fort étroites; mais l'an dernier déjà j'ai pu signaler de nouveaux foyers du mal, répandus çà et là dans la vallée de la Garonne, entre Agen et Aiguillon, dans la haute vallée du Lot, à partir de Figeac, et aussi dans celle du Tarn, près de Millau et de Saint-Affrique. Cette année, on a reconnu sa présence auprès du riche vignoble d'Aigues-Mortes, à côté de Lunel, et dans la Gironde à Cérons, non loin de Sauternes. Enfin, ce matin même, je reçois la preuve qu'un foyer nouveau existe dans une région jusqu'ici indemne, la Charente : des raisins et des feuilles de Vigne qui me sont envoyés de Chazelles sont incontestablement atteints du Black Rot.

» Quand on a été témoin des effroyables dégâts que peut causer la maladie du Black Rot, quand on a vu avec quelle rapidité elle anéantit une riche récolte, on ne peut se défendre dès aujourd'hui, bien que le mal ne dévaste encore que quelques points isolés, d'une grande crainte pour l'avenir.

» Le plus urgent était de chercher un remède efficace contre le Black Rot. Je ne reviendrai pas ici sur les raisons qui m'ont fait exprimer, l'an dernier, l'espoir que des traitements faits, dès le commencement de l'année, par les procédés reconnus efficaces contre le Mildew, pourraient servir utilement aussi à combattre le Black Rot.

» Un petit foyer très fortement infecté depuis 1885, auprès d'Aiguillon, à l'em-



bouchure du Lot dans la Garonne, m'avait paru particulièrement propre à servir de champ d'expérience pour les traitements contre le Black Rot. Le propriétaire de la vigne, M. Despeyroux, consentait à se prêter à tous les essais que je voudrais faire faire; un pharmacien d'Aiguillon, M. Lavergne, m'offrait de faire effectuer sous sa surveillance attentive les traitements que je lui indiquerais; M. le Ministre de l'Agriculture voulut bien accorder les fonds nécessaires pour assurer l'essai des remèdes présumés du Black Rot, dans des conditions bien déterminées.

» Dès l'automne, quand les raisins desséchés par la maladie pendaient encore aux ceps, je priai M. Lavergne de lever le plan de la tache de Black Rot comprise dans la vigne de M. Despeyroux, en marquant exactement tous les pieds malades. Je pus, d'après cette donnée très précise, organiser le plan de l'expérience que j'allais faire faire au premier printemps.

» La partie de la vigne réservée pour les essais comprend onze rangées contiguës et dans chacune 50 pieds. Trois rangées (n<sup>os</sup> 6, 7 et 8) traversant le milieu de la tache infectée ont été conservées sans aucun traitement, pour servir de témoins. Les trois rangées suivantes (n<sup>os</sup> 9, 10 et 11) ont été traitées à la bouillie bordelaise, d'abord à des doses diverses, puis uniformément à la proportion de 6<sup>kg</sup> de sulfate de cuivre et 6<sup>kg</sup> de chaux par hectolitre d'eau. Les trois rangées précédentes furent traitées, les deux premières (n<sup>os</sup> 3 et 4) à l'eau céleste, la troisième (n<sup>o</sup> 5) avec une solution de sulfate de cuivre à 2 ou 3 pour 1000; enfin, dans les rangées 12 et 13, on employa différentes poudres : sulfostéatite, sulfate de cuivre pulvérisé et poudre Carrère.

» Les taches sur les feuilles furent reconnues nettement, le 8 juin, sur les lignes non traitées; sous l'influence de la température constamment humide, le mal se propagea malgré les premiers traitements; le 18, les feuilles étaient envahies partout, mais à des degrés fort divers. Dans les trois rangs témoins, les pieds n'avaient presque pas de feuilles intactes, tandis que dans les parties traitées, surtout celles qui avaient reçu de la bouillie bordelaise, les taches étaient très rares.

» Les traitements furent répétés à plusieurs reprises. C'est le 12 juillet que l'invasion de la maladie commença sur les raisins; quelques grains se montraient attaqués dans les rangées non traitées. Le 13, les trois lignes témoins (6, 7 et 8) étaient complètement atteintes et le mal envahissait quelques grappes dans les parties traitées. Sous l'influence d'une humidité constante et d'une température parfois assez chaude, la maladie fit des progrès effrayants; le 16, tous les pieds non traités étaient perdus; les pieds traités à la bouillie bordelaise étaient ceux qui résistaient le mieux; on fit un nouveau traitement le 19. C'est vers ce moment seulement que les grains, jusqu'alors livides, se couvrirent des fructifications du parasite, en prenant la couleur noire et l'aspect chagriné qui sont si caractéristiques.

» Je ne puis donner ici tout le détail de l'expérience, qui a été suivie avec une consciencieuse exactitude par M. Lavergne. Pour chacun des 500 pieds de Vigne en expérience, le nombre des raisins sains ou attaqués plus ou moins fortement a été noté avec précision. Les résultats qui se dégagent de l'examen de l'état du vignoble au 25 juillet sont frappants.

» Dans les trois rangées de Vignes non traitées, la destruction de la récolte est complète; on en peut juger par les chiffres suivants :

	Raisins	
	sains. Pour 100.	malades. Pour 100.
Sixième rang.....	10	90
Septième rang.....	2	98
Huitième rang.....	0,23	99,77

» Le contraste avec les lignes suivantes, qui ont reçu quatre traitements à la bouillie bordelaise (22 mai, 22 juin, 2 juillet et 19 juillet), est frappant :

	Raisins	
	sains. Pour 100.	malades. Pour 100.
Neuvième rang.....	86	14
Dixième rang.....	78	22
Onzième rang.....	75	25

» Les traitements à l'eau céleste ont été moins efficaces; dans la ligne où les résultats ont été les plus favorables, on a eu, pour 10 042 raisins sains, 58 raisins malades.

» La solution de sulfate de cuivre à 2 ou 3 pour 100 a donné de très médiocres résultats : 15 raisins sains pour 85 malades. L'effet des poudres a été aussi fort peu satisfaisant.

» Je publierai en détail les nombreux chiffres de cette expérience, en en discutant les données. Elle démontre avec une complète certitude que, comme on le soupçonnait, mais sans l'avoir positivement établi, ni en Amérique où la maladie ravage les vignobles depuis nombre d'années, ni en France, les traitements cupriques peuvent arrêter l'invasion du Black Rot comme celle du Mildew, à condition d'être appliqués à temps et d'une façon convenable.

» La réussite du traitement expérimental d'Aiguillon, dans une année où les conditions atmosphériques se sont montrées si exceptionnellement favorables au développement du mal, comme le prouve la destruction complète de la récolte des pieds non traités, est une garantie certaine du succès pour l'avenir. Les vignes résisteront en France au Black Rot, comme elles ont résisté à l'Oidium et au Mildew. »

GÉOLOGIE. — *Structure géologique des environs de Sisteron (Basses-Alpes).*  
 Note de M. W. KILIAN, présentée par M. Hébert.

« L'analyse détaillée des dislocations qui affectent la chaîne de Lure, près de Sisteron, nous a montré quelle est la complexité de structure de ce massif, dont la constitution semble si simple au premier abord.

» Nous n'avons rencontré, dans l'exploration de la chaîne de Lure, que des dislocations témoignant d'une poussée tangentielle de la croûte terrestre, c'est-à-dire des accidents pouvant tous être ramenés à des phénomènes de plissement. Ce sont :

» 1° Des plis anticlinaux entiers ou entr'ouverts (anticlinal de Briasc, tronçons d'anticlinaux entre Barret et Séderon, pli de la mollasse de Montbrun, anticlinal du nord, anticlinal des Fâbres près d'Authon, voûte triasique du Roucas-Blanc) et synclinaux (synclinal de la basse vallée du Jabron, synclinal de Rougnouse, de Chardavon), avec leurs dépendances, auxquelles s'applique parfaitement la nomenclature inaugurée jadis avec tant d'éclat dans le Jura par Thurmann.

» 2° Des failles provenant de l'acuité trop grande de plis anticlinaux et ne représentant autre chose que la limite de plis brusques. A cette catégorie appartient visiblement la *grande faille de Lure*, qui se décompose localement, à l'ouest, en plusieurs branches. Cette faille doit son origine à un pli anticlinal, couché vers le nord, et dont la montagne de Lure proprement dite est le flanc méridional. La production de cette cassure a été favorisée par la subite diminution d'épaisseur des couches, le long de l'axe du système.

» A cette catégorie appartiennent probablement aussi les failles d'Esparron, du Caire et de Saint-Geniez, quoiqu'il soit plus difficile de le prouver directement. La faille horizontale du Clot de Vieris également est un bon exemple de la transformation d'un pli en faille.

» 3° Des failles dues au contournement, à la torsion des couches et à la production de surfaces gauches. Telles sont les failles du champ de fractures de Banon et les petites cassures que l'on observe aux environs de Saint-Donat, d'Authon et de Briançon, ainsi que sur le versant oriental de Trénom.

» Nous avons vu qu'il existe, dans le territoire embrassé par nos études, trois systèmes d'accidents, d'âges différents.



» 1. Le plus ancien (anticlinal du nord) peut être considéré comme antérieur à la molasse helvétique, qui n'est pas affectée par les failles de Saint-Geniez et de Mélan qu'elle recouvre de ses strates.

» A ce système, qui constituerait une zone intérieure des chaînes subalpines de formation moins récente que la zone extérieure, appartiennent les failles sud-est-nord-ouest de Saint-Geniez et d'Esparron avec les dislocations qui les accompagnent (bassins de Reynier, de Feissal, etc.), ainsi que l'anticlinal du nord (Séderon-Sorine) dirigé est-sud-est-ouest-nord-ouest, qui vient se joindre, près de Naux, au faisceau (virgation) d'accidents dont font partie les failles susdites. Cet anticlinal est également antérieur au miocène, sous lequel il disparaît près d'Arpil.

» Lorsque l'anticlinal du nord tend à devenir isoclinal, comme à Curel et près de Sisteron, il se couche *vers le sud*.

» 2. Le plus important, auquel appartient le pli-faille de Lure, est postérieur au miocène supérieur [la molasse se trouve pincée contre cette grande faille <sup>(1)</sup> à Montbrun, aux Moulins-de-Barret, près de la Gourre, de Séderon, et à Châteauneuf-Miravail, et les conglomérats du miocène supérieur sont relevés par le même mouvement tout le long de la bordure orientale (Vaumuse, le Cagnet, etc.)].

» Cette dislocation, dont la direction est à peu près est-ouest et forme une courbe très ouverte vers le nord, est venue se greffer sur les précédentes : elle coupe le flanc méridional de l'anticlinal du nord et l'a fait disparaître près de Séderon ; à l'est, son indépendance par rapport aux éléments du système précédent est encore bien visible entre Sisteron et Abros, où la bande tertiaire coupe obliquement l'extrémité de l'anticlinal du nord (Jonchier, Arpil).

» Le pli-faillé de Lure, contrairement à l'anticlinal du nord, accuse une tendance à se coucher *vers le nord*.

» 3. Un troisième système qui n'a qu'une importance toute locale ; il comprend le champ de fractures de Banon, rappelant la région faillée de Saint Andreasberg (Hartz), si bien représentée par M. Suess<sup>(2)</sup>, et doit son origine à un mouvement de torsion qui n'a pu se produire que lorsque l'axe principal de Lure était déjà formé et que les strates, relevées au nord le long

---

<sup>(1)</sup> Dans le Vercors, on connaît à l'intérieur des chaînes subalpines les lambeaux miocènes du Villars-de-Lans et de Saint-Julien-en-Vercors, également disloqués.

<sup>(2)</sup> *Das Antlitz der Erde*, t. I, p. 163.

de cet axe et au sud-ouest dans les monts de Vaucluse, d'une part; inclinées, d'autre part, au sud et au sud-est, vers le bassin de Forcalquier, constituèrent une surface gauche dans laquelle s'effectua le réseau de fractures que nous avons décrit.

» Il résulte donc de l'étude orogénique de la montagne de Lure :

» 1<sup>o</sup> Que, dans cette partie des Alpes, les *plissements* sont d'âge de plus en plus récent à mesure que l'on s'approche du bord de la chaîne.

» 2<sup>o</sup> Que la zone intérieure, plus ancienne, de notre massif porte les traces d'une poussée agissant du nord au sud, tandis que la zone extérieure semble avoir été refoulée du sud vers le nord.

» Les directions des plis et des failles de la région delphino-provençale sont groupées par faisceaux et forment autour des massifs cristallins (Pelvoux, Alpes cottiennes, Alpes maritimes, massif des Maures et de l'Esterel) de grandes courbes qui en reflètent pour ainsi dire les contours.

» La chaîne de Lure se place vers le commencement d'un des plissements extérieurs qui, sous l'influence du massif de Pelvoux, s'infléchit vers l'ouest pour se continuer sur la rive droite du Rhône et rejoindre, parallèlement au bord oriental des Cévennes, les environs de Nîmes et de Montpellier. On a vu que la partie interne de cette chaîne (anticlinal du nord, failles de Saint-Geniez), d'âge antéhelvétien, était plus ancienne que la partie externe (pli-faille de Lure), qui ne s'est adossée à la précédente que postérieurement au miocène supérieur. C'est la dernière manifestation du phénomène de plissement qui avait commencé à se faire sentir dans les massifs cristallins, et qui atteint ici le milieu de la zone intermédiaire. La force de refoulement, émanant de Pelvoux (et dirigée du nord au sud) pour notre anticlinal du nord, vient ici se rencontrer avec le refoulement sud-nord venant de la bande ancienne des Maures et qui se manifeste dans notre anticlinal de Lure après avoir, plus au sud, produit des dislocations (plis couchés) plus énergiques du Beausset, de la Sainte-Beaume et de la Nerthe, que M. Marcel Bertrand a montrées sous leur véritable jour (*Bulletin de la Société géologique*, 3<sup>e</sup> Série, t. XV, p. 697).

» La région delphino-provençale se révèle ainsi comme le résultat d'une série de plissements effectués autour des noyaux cristallins de la virgation alpino-pyrénéenne et arrêtés au nord-ouest par les môles anciens des Cévennes et du Plateau central, témoins consolidés d'une chaîne plus ancienne (chaîne hercynienne de M. Marcel Bertrand). »



M. W.-H. DALL adresse, par l'entremise de M. A. Gaudry, une Note ayant pour objet, d'une part, de revendiquer la priorité de la découverte de quelques-uns des faits signalés dans une Communication de M. P. Pelseneer (3 avril 1888), sur les Lamellibranches sans branchies; d'autre part, de présenter quelques rectifications au sujet de ce travail.

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures un quart.

J. B.

---

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

---

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 16 JUILLET 1888.

(Suite.)

*Annual Report of the geological Survey of Pennsylvania, for 1886; Part III.* Harrisburg, 1887; 1 vol. in-8° et trois atlas.

*Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales, for 1887; vol. XXI.* Sydney, F.-W. White, 1888; 1 vol. in-8°.

*The superior incisors and canine teeth of sheep; by FLORENCE MAYO.* Cambridge, printed for the Museum, june 1888; br. in-8°.

*American Journal of Photography; vol. IX, n° 7, july 1888.* Philadelphia; br. in-8°.

*Verdeeling der Warmte over de aarde; door C.-H.-D. BUYS-BALLOT.* Amsterdam, Johannes Müller, 1888; br. in-4°.

*Natuurkundig Tijdschrift voor Nederlandsch-Indië, uitgegeven door de koninklijke natuurkundige vereeniging in Nederlandsch-Indië. Onder redactie van D<sup>r</sup> H. ONNEN; deel XLVII, achtste serie, del VIII.* Batavia en Noordwijk, Ernst et C<sup>o</sup>, 1887; 1 vol. in-8°.

*Nederlandsch meteorologisch Jaarboek voor 1887. Uitgegeven door het koninklijk nederlandsch meteorologisch Instituut. Negen en dertigste Jaargang.* Utrecht, Kemink et Zoon, 1888; 1 vol. in-4°.



## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 23 JUILLET 1888.

*Bulletin astronomique, publié sous les auspices de l'Observatoire de Paris; par M. F. TISSERAND. Tome V, juillet 1888. Paris, Gauthier-Villars et Fils, 1888; br. in-8°.*

*Bulletin de la Société de l'industrie minérale. Troisième série, tome II, 1<sup>re</sup> livraison, 1886. Saint-Étienne, au siège de la Société; 1 vol. in-8° et un atlas in-f°.*

*De la dimidiation des êtres et des organes dans le règne végétal; par M. D. CLOS. (Extrait de l'Association française pour l'avancement des Sciences, année 1887.)*

*Acta mathematica. Journal rédigé par G. MITTAG-LEFFLER. II : 3. Stockholm, 1888; br. in-4°.*

*Proceedings of the Royal Society; vol. XLIV, n° 268 and n° 269. (Deux exemplaires.)*

*Bulletin of the philosophical Society of Washington; vol. X, 1887. Washington, 1888; 1 vol. gr. in-8°.*

*Proceedings of the american philosophical Society, vol. XXV : january to june 1886; n° 127. Philadelphia; 1 vol. in-8°.*

*Memoirs of the Boston Society of Natural History; vol. IV, number V : The Taconic of Georgia and the Report on the geology of Vermont; by JULES MARCOU; vol. IV, number VI : The Entomophthoræ of the United States; by ROLAND THAXTER. Boston, published by the Society, 1888; 2 br. gr. in-4°.*

*Three cruises of the United States coast and geodetic Survey Steamer Blake in the gulf of Mexico, in the Caribbean sea, and along the Atlantic coast of the United States, from 1877 to 1888; by ALEXANDER AGASSIZ (vol. I and vol. II); vol. XIV and vol. XV of the Bulletin of the Museum of comparative Zoology at Harvard College, in Cambridge. Cambridge, Mass., U. S. A., 1888; 2 vol. gr. in-8°.*

*Abhandlungen der mathematisch-physikalischen Classe der königlich bayerischen Akademie der Wissenschaften. München, 1887; Verlag der K. Akademie; 1 vol. in-4°.*

## OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 30 JUILLET 1888.

*OEuvres de Lagrange, publiées par les soins de M. J.-A. SERRET (t. I-IX et XIII) et de M. GASTON DARBOUX, sous les auspices de M. le Ministre de*



l'Instruction publique; tome onzième. Paris, Gauthier-Villars et Fils, 1888; 1 vol. in-4°.

*Transformation propre à conserver le caractère du potentiel cylindrique d'un nombre limité de points; par M. HATON DE LA GOUPILLIÈRE.* (Extrait du *Centenaire de la Société Philomathique.*) Paris, Gauthier-Villars et Fils, 1888; br. in-4°.

*Annuaire de l'observatoire municipal de Montsouris pour l'an 1888.* Paris, Gauthier-Villars et Fils, 1888; 1 vol. in-18.

*Recherches sur les eaux minérales des Pyrénées; par ÉDOUARD FILHOL.* — OEuvre posthume, publiée par les soins de M. le D<sup>r</sup> LÉON JOULIN. Paris, Masson, 1888; 1 vol. gr. in-8°.

*Chimie appliquée à l'Agriculture. Travaux et expériences du D<sup>r</sup> A. Vœlcker; par A. RONNA.* Paris, Berger-Levrault et C<sup>ie</sup>, 1886; 2 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Schlœsing.)

*Traité des résections et des opérations conservatrices qu'on peut pratiquer sur le système osseux; par L. OLLIER; tome deuxième : Résections en particulier. — Membre supérieur.* Paris, G. Masson, 1889; 1 vol. gr. in-8°. (Présenté par M. Verneuil.)

*Traitement de la tuberculose pulmonaire par les pulvérisations biiodo-mercuriques et Technique des pulvérisations; par P. MIQUEL et A. RUEFF.* Paris, G. Masson, 1888; br. in-8°. (Présenté par M. Bouchard.)

*Memorie della reale Accademia delle Scienze di Torino; serie seconda, tomo XXXVIII.* Torino, Ermanno Loescher, 1888; 1 vol. in-4°.

*Primeiros trabalhos da Comissão de Longitudines, incumbida ao capitão tenente FRANCISCO CALHEIROS DA GRAÇA e primeiro tenente ARTHUR INDIO DO BRAZIL.* Rio-de-Janeiro, typ. G. Leuzinger e Filhos, 1887; 1 vol. in-4°. (Présenté par M. Daubrée, au nom de S. M. dom Pedro, empereur du Brésil.)

*Observaciones meteorologicas efectuadas en el observatorio de Madrid, 1882-1885.* Madrid, Rafael Marco, 1887-1888; 3 vol. in-8°.

*Boletin de la Sociedad geográfica de Madrid; tomo XXIV, numeros 4°, 5° y 6°.* Madrid, Fortanet, 1888; 1 vol. in-8°.

*Annual report of the Chief signal Officer of the army to the Secretary of War for the year 1887.* Part I. Washington, Government printing Office, 1887; 1 vol. in-8°.

*Minutes of proceedings of the Institution of civil Engineers; with other selected and abstracted Papers; vol. XCIII, edited by James Forrest.* London, 1888; 1 vol. in-8°.



*Report of the fifty-seventh meeting of the british Association for the advancement of Science held at Manchester in august and september 1887.* London, John Murray, 1888; 1 vol. in-8°.

**ERRATA.**

(Séance du 16 juillet 1888.)

Note de M. *Anatole de Caligny*, Expériences sur une nouvelle machine hydraulique :

Page 159, ligne 27, au lieu de Manoury, d'Ectot, lisez Manoury d'Ectot.